

FUNDAMENTOS FÍSICOS DE LOS PROCESOS BIOLÓGICOS

**VOL. 2.-
CALOR Y DINÁMICA DE FLUIDOS
EN LOS SERES VIVOS**

**Raúl Villar
Cayetano López
Fernando Cussó**

Fundamentos físicos de los procesos biológicos

Vol. 2 - Calor y dinámica de fluidos
en los seres vivos

Raúl Villar Lázaro
Cayetano López Martínez
Fernando Cussó Pérez

booksmedicos.org

Fundamentos físicos de los procesos biológicos. Vol 2. Calor y dinámica de fluidos en los seres vivos

© Fernando Cussó Pérez
Cayetano López Martínez
Raúl Villar Lázaro

Fig. Cubierta: Células HeLa teñidas con Hoechst, observándose núcleos en interfase y una metafase.
(Cortesía de Magdalena Cañete, Departamento de Biología, UAM)

ISBN: 978-84-15941-67-5

e-book v.1.0

ISBN edición en Papel: 978-84-15787-81-5

Edita: Editorial Club Universitario. Telf.: 96 567 61 33
C/. Decano, 4 – San Vicente (Alicante)
www.ecu.fm

Maqueta y diseño: Gamma. Telf.: 965 67 19 87
C/. Cottolengo, 25 – San Vicente (Alicante)
www.gamma.fm
gamma@gamma.fm

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de este libro puede reproducirse o transmitirse por ningún procedimiento electrónico o mecánico, incluyendo fotocopia, grabación magnética o cualquier almacenamiento de información o sistema de reproducción, sin permiso previo y por escrito de los titulares del Copyright.

Introducción

Este libro, *Fundamentos físicos de los procesos biológicos*, se ha concebido como una ayuda para los estudiantes de los primeros cursos de titulaciones cuyo objeto de estudio principal sean las Ciencias de la Vida, como la Biología, la Medicina, la Farmacia, la Veterinaria y otras, en las que sea necesario manejar algunas nociones básicas de la Física. No se supondrá, por lo tanto, la existencia de ningún conocimiento previo en esta materia, circunstancia frecuente en quienes inician estudios en Ciencias de la Vida. Lo único que se presupone es el conocimiento de las matemáticas elementales correspondientes al nivel de bachillerato. De todas formas, se recuerdan algunos conceptos y fórmulas importantes en el texto y en los apéndices.

El contenido del libro resulta de una modificación de un libro anterior, escrito por los mismos autores, llamado *Física de los procesos biológicos* y publicado en 2004 por Ariel. La modificación principal consiste en la eliminación de las partes más generales de la Física y un enfoque más centrado en las aplicaciones al mundo de la Biología, lo que se ha traducido en una reducción neta de contenidos y una más estricta selección de estos en lo que afecta a la explicación de ciertos fenómenos biológicos. Una gran parte del texto que ahora presentamos es similar al anterior, aunque se ha cambiado el contexto en que se introducen algunas nociones de Física con objeto de hacerlas más directamente aplicables a las Ciencias de la Vida. Al mismo tiempo, se han incorporado más ejercicios para mejor adaptarse a los cambios que se están produciendo en el perfil y desarrollo de los estudios universitarios.

Con todo, sigue siendo y se ha construido como un libro de Física en el que se introducen los conceptos y la metodología propios de esta ciencia, aunque se busca, en todo momento, aplicar los resultados obtenidos al ámbito de los seres vivos. El hecho, además, de que no se requieran conocimientos previos en esta materia por parte del lector implica que cada tema sea presentado desde su inicio, indicando lo que significa en el mundo físico en general, con aplicaciones y ejemplos, y con un énfasis especial en el ámbito de las Ciencias de la Vida, a fin de mejor entender sus leyes y familiarizar al lector con el modo de tratar y formular los problemas físicos.

El programa, igual que el del texto anterior, cubre todos los contenidos mínimos u obligatorios de los programas de las carreras mencionadas en el primer párrafo, a desarrollar en uno o dos semestres. Pero va más allá, tanto en el desarrollo de cada tema como en el catálogo de temas, incorporando otros contenidos que serán de interés en estados más avanzados del estudio de la relación entre Física y Ciencias de la Vida. Intentamos que sirva de referencia permanente para aclarar las nociones de Física que aparecen una y otra vez en determinadas ramas del estudio de los seres vivos.

Para el estudiante y el público en general, la Física y la Biología se presentan como disciplinas científicas muy distintas, incluso contradictorias o incompatibles en sus métodos. Y es cierto que hay diferencias en su objeto de estudio, en su metodología y también en su lenguaje. La Física se ocupa normalmente de sistemas simples que se pueden caracterizar con unos pocos parámetros, incidiendo siempre en los aspectos cuantitativos de las leyes que rigen su comportamiento, lo que implica un alto grado de formalización matemática y un método deductivo a partir de unos principios generales, lo que le confiere una gran potencia predictiva. Por supuesto, se llega a esos principios generales desde la observación y la experimentación de los fenómenos naturales, es decir, tienen una naturaleza empírica, muy distinta de la de los postulados puramente matemáticos. La Biología, por su parte, se ocupa de los sistemas más complejos que existen en el mundo físico, los seres vivos, cuyo comportamiento no puede caracterizarse únicamente con ayuda de unos pocos parámetros y cuya estructura no puede entenderse fuera del marco evolutivo, de la historia concreta de la vida sobre este planeta, sujeta a contingencias impredecibles que cristalizan en las formas de vida actualmente existentes. La Biología es más descriptiva, menos deductiva, y su lenguaje no es el lenguaje altamente formalizado de las matemáticas.

Y, sin embargo, los seres vivos forman parte del mundo físico y, por lo tanto, se ven afectados por las leyes generales que rigen el comportamiento de cualquier sistema físico, ya sea la gravedad, la tensión superficial, los intercambios de energía, la dinámica de los fluidos o las interacciones electromagnéticas. El funcionamiento de los seres vivos y de sus distintos órganos y tejidos, su estructura y su relación con el entorno, están condicionados por las leyes generales de la Física, lo que constituye el nivel más básico de relación entre Física y Ciencias de la Vida. Existe otro nivel, más instrumental, que se refiere a la utilización, en los laboratorios de prácticas y de investigación, así como en otros ámbitos de la actividad profesional relacionados con las Ciencias de la Vida, de equipos e instrumentos basados en fenómenos físicos, o surgidos de la actividad de investigación en Física, que permiten observar ciertas características de los seres vivos. Ambos aspectos, básico e instrumental, están presentes en el libro.

Desde luego, sería absurdo pretender que entenderemos a los seres vivos si conocemos bien los fenómenos físicos en los que se basa su actividad vital. Se trata de sistemas tan complejos y con una componente “histórica” tan fuerte que, en nuestro estado actual de conocimientos, solo es posible formular en términos físicos algunos aspectos de su actividad y estructura. Pero también sería absurdo pensar que podemos entenderlos haciendo abstracción del mundo físico en el que viven y evolucionan y cuyas leyes les afectan. Es de gran importancia comprender que se trata de sistemas que deben ajustarse a lo estipulado por las leyes de la Física, desde las que se refieren a los átomos y moléculas que los constituyen, hasta las que regulan el comportamiento térmico y dinámico de conjuntos de muchas partículas y extrema complejidad. Las leyes de la Física plantean límites a la actividad vital que deben ser tenidos en cuenta, de forma que el juego de la evolución biológica debe discurrir dentro de esos límites. Como veremos en muchos de los casos tratados en el texto, lo difícil es plantear de forma correcta la aplicación de una ley física general al caso particular de un organismo o una función biológica.

En todo caso, la finalidad de las dos ciencias es idéntica: entender e interpretar los fenómenos naturales en términos de hipótesis que puedan ser confrontadas con la observación o el experimento. Aunque, teniendo en cuenta que la complejidad de los seres vivos es superior a la de cualquier sistema inanimado, la aproximación usual en la Física se enfrenta con numerosas limitaciones y requiere adaptaciones a su nuevo objeto de estudio. Lo que no obsta para que, cuando se dilucida el fenómeno físico que subyace a una determinada función vital, se entienda esta de forma clara, así como el espectro de alternativas posibles permitidas por las leyes de la Física y la lógica del proceso evolutivo que ha conducido a esa solución específica.

A los autores, científicos cuya disciplina de origen es la Física, nos resulta especialmente grato dejar constancia de que, durante nuestra experiencia docente en la materia y la preparación de este texto, hemos adquirido conciencia de las contribuciones que la Física, a lo largo de su historia, debe a numerosos biólogos, fisiólogos y médicos, especialmente en el desarrollo de las teorías termodinámicas y la física de fluidos.

Como se ha indicado anteriormente, el presente texto resulta de la modificación de un libro anterior. Afrontar una revisión y reelaboración de una obra con objetivos similares sólo es concebible si se ha recibido la justa combinación de elogios y críticas relativas al primer texto que nos ha permitido concluir que el esfuerzo merece la pena. Así que, además de los agradecimientos que figuran en esa primera obra a las personas que nos ayudaron en

la tarea de componerla, los autores nos sentimos en la obligación de añadir aquí nuestro agradecimiento a los muchos colegas y amigos que han tenido la generosidad de hacernos partícipes de sus opiniones y sugerencias de modificación, lo que nos ha ayudado a identificar tanto aquellos contenidos que debían cambiarse como aquellos merecedores de mantenerse en este nuevo empeño. En particular, José Manuel Calleja, Juan Rojo y Elena Escudero, quienes han realizado una detallada lectura de la obra y cuyos comentarios han resultado especialmente esclarecedores. Sin olvidar a Carmen Gilabert y Álvaro Moreno, que han corrido con la siempre peliaguda tarea de crear las ilustraciones que ayudan a mejor entender el texto. Huelga decir que los responsables de posibles deficiencias somos únicamente los autores. Por último, deseamos expresar nuestro agradecimiento a los estudiantes de Física del grado en Biología de la Universidad Autónoma de Madrid, que son responsables de muchos de los elogios y críticas a los que nos hemos referido, y que han constituido la principal referencia para juzgar la adecuación de nuestra descripción de los fundamentos físicos de los procesos biológicos.

Agradecimientos

Muchas son las personas que nos han ayudado en la tarea de componer este libro. Proponiéndonos temas o enfoques o leyendo capítulos o fragmentos y mejorándolos con sus sugerencias, como Magdalena Cañete, Ángeles Villanueva, Elena Escudero, José Manuel Calleja, Arkadi Levanyuk, Sebastián Vieira, Francisco Jaque, Gines Lifante y Cristina Bernis. O proporcionándonos fotografías, ilustraciones o referencias con las que completar el texto, como M. C. y A. V., ya citadas, Estrella Rausell, Rodolfo Miranda, Jorgina Satrustegui, Eduardo Elizalde, Tomás López, Isabel Jimeno, Nicolás Fernandez Baillo, Luis Munuera, José María Segura y José Manuel Suárez de Parga, así como el Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid. Mención aparte merecen las personas que se han responsabilizado de las ilustraciones, una notable aportación sin la que el libro perdería una gran parte de su interés, sobre todo Carmen Gilabert, que ha debido plasmar gráficamente muchas de las ideas, y hasta los caprichos, de los autores, y Álvaro Moreno, así como E. E., ya citado, Carmen Morant y Eugenio Cantelar. Por último, es necesario agradecer a las numerosas promociones de alumnos de Biología que han debido cursar con nosotros la asignatura Física de los Procesos Biológicos en la UAM, por su paciencia, por sus sugerencias y por permitirnos hacernos una idea de cómo abordar esta disciplina. En realidad, hemos aprendido al mismo tiempo que ellos.

Índice general abreviado

Volumen I. Biomecánica y leyes de escala

- Capítulo 1. Cinemática. La percepción de la aceleración
- Capítulo 2. Dinámica. La fuerza en los animales
- Capítulo 3. Fuerzas elementales y derivadas. Entornos con fricción
- Capítulo 4. Bioestática y locomoción
- Capítulo 5. Trabajo y energía. La tasa metabólica
- Capítulo 6. Leyes de escala en los seres vivos
- Capítulo 7. El metabolismo y las leyes de escala
- Apéndices A-F

Volumen II. Calor y dinámica de fluidos en los seres vivos

- Capítulo 8. Temperatura, calor y trabajo
- Capítulo 9. El primer principio: balance energético de los seres vivos
- Capítulo 10. Procesos espontáneos: segundo principio de la termodinámica
- Capítulo 11. Transiciones de fase: la transpiración en los seres vivos
- Capítulo 12. Teoría cinética molecular de los gases: la difusión
- Capítulo 13. Fluidos ideales: la flotación
- Capítulo 14. El flujo viscoso: la circulación sanguínea y el vuelo
- Capítulo 15. Fenómenos de superficie y disoluciones
- Capítulo 16. Propiedades mecánicas de los biomateriales

Volumen III. Bioelectromagnetismo, ondas y radiación

- Capítulo 17. Fuerzas, campos y potenciales eléctricos
- Capítulo 18. Corriente eléctrica
- Capítulo 19. La membrana celular y el impulso nervioso
- Capítulo 20. Magnetismo y campos electromagnéticos
- Capítulo 21. Ondas: luz y sonido
- Capítulo 22. La visión y los instrumentos ópticos
- Capítulo 23. Átomos, núcleos y radiactividad

Índice Volumen II.

Calor y dinámica de fluidos en los seres vivos

Introducción	iii
Agradecimientos.....	vii
Índices	ix
 Capítulo 8. Temperatura, calor y trabajo	 1
8.1 Sistemas de un elevado número de partículas	1
8.1.1 Estados de equilibrio y magnitudes macroscópicas.....	2
8.1.2 Las aproximaciones físicas	4
8.2 La temperatura	5
8.2.1 El equilibrio térmico y las escalas de temperatura.....	7
8.2.2 Temperatura y vida.....	9
8.3 La presión en los gases	12
8.3.1 Medida de la presión.....	17
8.4 El gas ideal.....	18
8.4.1 Procesos termodinámicos.....	21
8.4.2 Presión de una mezcla de gases: ley de Dalton.....	25
8.4.3 Respiración subacuática.....	26
8.4.4 Respiración en alta montaña	27
8.5 El trabajo en los gases.....	28
8.5.1 Trabajo a volumen constante	30
8.5.2 Trabajo a presión constante.....	30
8.5.3 Trabajo a temperatura constante	32
8.6 Intercambios de calor.....	33
8.6.1 La conducción.....	34
8.6.2 La convección	37
8.6.3 La radiación	40
8.6.4 El efecto invernadero	44

8.7 Ejercicios propuestos	47
8.8 Referencias	49
Capítulo 9. El primer principio: balance energético de los seres vivos	51
9.1 Energía interna, funciones de estado y ecuaciones de estado.....	51
9.2 El primer principio de la Termodinámica	54
9.3 Consecuencias del primer principio de la Termodinámica	57
9.3.1 Expansión isoterma de un gas ideal	57
9.3.2 Procesos cíclicos	59
9.3.3 Capacidades caloríficas y ley de Mayer.....	62
9.4 Capacidades caloríficas de los gases ideales	64
9.4.1 Gases ideales monoatómicos	64
9.4.2 Gases ideales diatómicos y sólidos	66
9.5 Procesos adiabáticos	69
9.5.1 El trabajo adiabático	72
9.5.2 La entalpía.....	72
9.5.3 La entalpía de la biomasa y la entalpía de los alimentos	74
9.6 Balance energético de los seres vivos.....	77
9.6.1 Regulación de la temperatura corporal	83
9.6.2 Mecanismos internos de regulación de la temperatura corporal.....	87
9.6.3 La termorregulación en el reino animal	92
9.7 Ejercicios propuestos	97
9.8 Referencias	99
Capítulo 10. Procesos espontáneos: segundo principio de la Termodinámica.....	101
10.1 Los cambios espontáneos	101
10.2 Formulaciones del segundo principio de la Termodinámica para los procesos reversibles	103
10.3 La variación de entropía	106
10.3.1 Unidades de entropía.....	108
10.3.2 Entropía y capacidad calorífica	109
10.4 El segundo principio para los procesos irreversibles.....	111
10.4.1 La dirección del cambio espontáneo en sistemas no aislados: la energía libre de Gibbs	114
10.4.2 El metabolismo de la glucosa	118
10.5 La conversión de calor en trabajo	121
10.5.1 Máquinas térmicas	121
10.5.2 El ciclo de Carnot.....	124

10.5.3	Frigoríficos y bombas de calor.....	128
10.6	La vida y el segundo principio de la Termodinámica.....	132
10.7	Ejercicios propuestos	133
10.8	Referencias	135
Capítulo 11.	Transiciones de fase: la transpiración en los seres vivos.....	137
11.1	Fases de la materia.....	137
11.1.1	Los gases densos y la ecuación de van der Waals.....	138
11.2	Sistemas abiertos: el potencial químico.....	141
11.3	Diagrama de fases de una sustancia pura: el agua	144
11.3.1	Ecuación de Clapeyron	147
11.3.2	La vaporización y la sublimación: ecuación de Clausius-Clapeyron.....	152
11.3.3	Transformación del vapor en el líquido sin transición de fase	155
11.3.4	El punto triple.....	158
11.3.5	La evaporación y la ebullición del agua.....	160
11.3.6	Humedad relativa del aire y punto de rocío	162
11.4	El sudor y la transpiración en los seres vivos	167
11.4.1	La especie humana	167
11.4.2	Los animales	170
11.4.3	Las plantas.....	174
11.5	Estados metaestables.....	175
11.6	Ejercicios propuestos	178
11.7	Referencias.....	180
Capítulo 12.	Teoría cinética molecular de los gases: la difusión.....	183
12.1	Introducción.....	183
12.2	Derivación microscópico-molecular de la ley de los gases ideales	184
12.2.1	Variación de la presión atmosférica con la altura: la fórmula barométrica.....	189
12.2.2	Distribución de velocidades de las moléculas: ley de Maxwell-Boltzmann	194
12.2.3	Valores medios de la velocidad en la distribución de Maxwell-Boltzmann	197
12.3	Energía mecánica y energía media del movimiento térmico: el factor de Boltzmann.....	199
12.3.1	Determinación del número de Avogadro por Perrin	203
12.3.2	La velocidad de las reacciones químicas	208

12.4 Significado microscópico de la entropía: macroestados y microestados	212
12.5 Procesos de transporte	215
12.5.1 Recorrido libre medio de las moléculas de un gas.....	216
12.5.2 Número medio de colisiones.....	219
12.5.3 La difusión en los gases: ley de Fick	222
12.5.4 La difusión con arrastre	229
12.5.5 La viscosidad en los gases	232
12.6 Ejercicios propuestos	233
12.7 Referencias	235
Capítulo 13. Fluidos ideales: la flotación	237
13.1 Fluidos en reposo.....	238
13.1.1 Propiedades básicas	238
13.1.2 La prensa de Pascal.....	240
13.1.3 El efecto de la gravedad sobre la presión del fluido	241
13.1.4 Los vasos comunicantes.....	246
13.1.5 El manómetro.....	248
13.1.6 Presión absoluta y presión manométrica.....	252
13.1.7 La flotación: principio de Arquímedes.....	254
13.1.8 La flotación de los peces: la vejiga natatoria	260
13.2 Flujo de fluidos ideales	264
13.2.1 Ecuación de continuidad	264
13.2.2 Ecuación de Bernouilli.....	267
13.2.3 Algunas aplicaciones de la ecuación de Bernouilli.....	270
13.3 Ejercicios propuestos	277
13.4 Referencias	279
Capítulo 14. El flujo viscoso: la circulación sanguínea y el vuelo.....	281
14.1 Flujo de un fluido viscoso.....	281
14.1.1 El coeficiente de viscosidad de un fluido	282
14.1.2 Propiedades de la fuerza viscosa.....	284
14.1.3 Tipos de movimiento de los fluidos: laminar y turbulento	286
14.1.4 Flujo de un fluido viscoso por un tubo: fórmula de Poiseuille.....	288
14.1.5 Variación de la velocidad media del fluido	294
14.1.6 Consumo de energía en un tubo.....	295
14.2 El sistema circulatorio de los animales.....	296
4.2.1 Presiones en el sistema circulatorio	300

14.2.2	Potencia del corazón y resistencia al flujo	305
14.2.3	Medida de la presión sanguínea	306
14.2.4	El efecto de la gravedad sobre la presión sanguínea.....	307
14.2.5	El esfigmomanómetro	309
14.2.6	Desviaciones respecto de la ley de Poiseuille.....	312
14.2.7	El efecto de la aceleración sobre la circulación sanguínea .	312
14.3	El movimiento de sólidos en fluidos.....	314
14.3.1	La vida con número de Reynolds pequeño	316
14.3.2	El movimiento de los organismos microscópicos.....	318
14.3.3	Fuerza de arrastre proporcional al cuadrado de la velocidad	321
14.3.4	La sustentación de los animales voladores y de los aviones.....	322
14.3.5	El vuelo de las aves e insectos	325
14.3.6	La alometría del vuelo	328
14.3.7	El vuelo de los insectos.....	334
14.3.8	La natación.....	336
14.4	Ejercicios propuestos	340
14.5	Referencias	342
Capítulo 15.	Fenómenos de superficie y disoluciones	345
15.1	Introducción.....	345
15.2	Tensión superficial	345
15.2.1	La burbuja, la gota y la pompa.....	351
15.2.2	Los alveolos pulmonares de los mamíferos	355
15.2.3	El ángulo de contacto.....	358
15.2.4	Capilaridad	360
15.3	Disoluciones	363
15.3.1	La ley de Raoult: el potencial químico en una disolución	365
15.4	Propiedades coligativas: la ósmosis.....	366
15.4.1	La osmometría	371
15.4.2	Generalización de la ley de van't Hoff y osmolaridad.....	372
15.4.3	La desalinización del agua del mar: la ósmosis inversa	376
15.4.4	La ósmosis en la Biología	377
15.4.5	La osmorregulación	378
15.4.6	La circulación del agua en las plantas.....	379
15.4.7	Depresión del punto de fusión y elevación del punto de ebullición de una disolución	384
15.5	Solubilidad de los gases: ley de Henry	385
15.6	Ejercicios propuestos	388

15.7 Referencias del capítulo.....	390
Capítulo 16. Propiedades mecánicas de los biomateriales	391
16.1 Estructura de los sólidos	391
16.2 Propiedades elásticas de los sólidos	392
16.2.1 Tracción y compresión.....	393
16.2.2 Energía elástica	402
16.2.3 La flexión	403
16.2.4 El pandeo	409
16.2.5 La dilatación térmica.....	412
16.2.6 La cizalla o corte	417
16.2.7 La torsión	419
16.3 Plasticidad.....	422
16.4 Materiales viscoelásticos	425
16.5 Biomateriales	428
16.5.1 Materiales de tracción.....	428
16.5.2 Materiales flexibles	432
16.5.3 Materiales rígidos.....	433
16.6 Ejercicios propuestos	434
16.7 Referencias	436
Apéndice A. Lista de tablas	437
Glosario	439

Capítulo 8. Temperatura, calor y trabajo

8.1 Sistemas de un elevado número de partículas

Hasta ahora hemos estudiado esencialmente la física de unas pocas partículas en interacción mutua o sometidas a fuerzas externas, o bien la de sistemas de muchas partículas agrupadas en un sólido rígido, de modo que sus propiedades dinámicas podían estudiarse mediante la introducción de conceptos como el centro de masas y el momento de inercia.

Ahora vamos a pasar al estudio de sistemas con un elevadísimo número de partículas, que poseen movimientos relativos entre ellas. Estos sistemas nos resultan muy familiares: el aire que respiramos, el agua que bebemos, los sólidos, los fluidos, los seres vivos. El número de átomos o moléculas en estos sistemas es del orden de magnitud del número de Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$ partículas/mol, es decir, de varios trillones de átomos por kilogramo de sustancia.

Definición. El mol y el número de Avogadro. El mol es la unidad de cantidad de sustancia y es una de las unidades básicas del Sistema Internacional. Se define como la cantidad de sustancia que contiene igual número de entidades elementales como átomos hay en 0,012 kg de C^{12} . Cuando se utiliza el mol debe especificarse cuáles son esas entidades: átomos, moléculas, electrones, iones u otras. Nótese que la masa atómica del carbono es C^{12} , que es muy aproximadamente igual a 12 veces la masa atómica de un átomo de hidrógeno (el hidrógeno molecular tiene dos átomos). Por convenio, también se define la unidad de masa atómica, u.m.a., como la duodécima parte de la masa atómica del C^{12} . Las masas atómicas de los elementos aparecen normalmente en las tablas periódicas. La razón de que no sean números enteros se explica en el capítulo 23 (tabla 23.1).

El número de Avogadro N_A se define en la actualidad como el número de entidades en un mol de una sustancia y su valor es de $6,02214 \times 10^{23}$ partículas/mol.

El número de Avogadro establece la relación entre la física atómica y la macroscópica. En el capítulo 12 se describe una determinación experimental del número de Avogadro.

De las definiciones anteriores se deduce que en una muestra de 0,012 kg de C^{12} hay exactamente un número de átomos igual al número de Avogadro. Puede calcularse, por ejemplo, la masa molecular del agua H_2O , como la masa atómica del oxígeno (16) más dos veces la masa atómica del hidrógeno (1). En consecuencia, una molécula de agua tiene una masa de 18 u.m.a. Se denomina peso molecular a la masa molecular expresada en gramos. El peso molecular del agua es 18 g. De acuerdo con lo dicho más arriba, una muestra de 18 g de agua es un mol de agua y en ella hay un número de moléculas igual al número de Avogadro.

En un sistema de tal número de partículas, las magnitudes mecánicas, como la velocidad, la cantidad de movimiento o la energía, no son iguales para todas las partículas, sino que toman valores muy distintos. Para aplicar las leyes de la mecánica a tan enorme número de partículas, hay que utilizar nuevas herramientas que permiten utilizar los valores medios de las magnitudes físicas.

Al estudiar sistemas de muchas partículas aparecen una serie de conceptos, comenzando por el calor y la temperatura, que, aunque parecen resultarnos muy familiares, hay que conocer más profundamente para entender diversas situaciones físicas y biológicas. Es evidente la importancia que tienen estas magnitudes para los seres vivos, que son sistemas que están intercambiando calor continuamente y, en muchas ocasiones, produciendo trabajo. Para comprender las leyes de la Termodinámica estudiaremos, sobre todo inicialmente, el sistema más simple: el gas ideal, y las conclusiones las aplicaremos a sistemas más complejos.

8.1.1 Estados de equilibrio y magnitudes macroscópicas

Uno de los conceptos fundamentales de la Termodinámica es la distinción entre estados de equilibrio de un sistema formado por un gran número de partículas, y estados fuera del equilibrio. Un sistema está en un estado de equilibrio cuando sus propiedades no tienen tendencia a cambiar en tanto no se alteren las condiciones externas. En un estado de equilibrio no existe movimiento macroscópico relativo entre las distintas partes del sistema.

Entenderemos por magnitudes microscópicas aquellas que caracterizan a las moléculas, como, por ejemplo, la masa, la velocidad, la energía cinética o potencial, de cada una de ellas, o un promedio de estas magnitudes sobre un

conjunto de moléculas. Por magnitudes macroscópicas se entiende aquellas que caracterizan al sistema en su conjunto, como, por ejemplo, la presión y la temperatura.

En los sistemas que consideramos, la distancia media entre las moléculas es de unos pocos angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Un *volumen microscópico* encierra unas pocas moléculas y sus dimensiones son, por tanto, de este orden de magnitud. Si pudiésemos observar este volumen, veríamos el movimiento y los choques de las moléculas. Comprobaremos posteriormente que, por ejemplo, un cubo de tan sólo 1 mm de lado encierra millones de moléculas y se trata ya, por tanto, de un *volumen macroscópico*. En este caso, es imposible observar el movimiento de moléculas individuales.

Un gas encerrado en un recipiente de volumen constante está en equilibrio si la temperatura, la presión y la composición química son iguales en todos los puntos. En este caso, puede afirmarse que el estado de equilibrio implica el equilibrio mecánico, el equilibrio térmico y el equilibrio químico. En un estado de equilibrio estas magnitudes tienen valores bien definidos.

Debe señalarse que, en ciertas condiciones, un sistema también puede estar en equilibrio aunque la presión cambie de un punto a otro. Por ejemplo, como se estudia con más detalle en el capítulo 13 de los fluidos ideales, el campo gravitatorio da lugar a que en una columna vertical de fluido en equilibrio, la presión disminuya en proporción a la altura. Este efecto es muy pequeño en el caso de los gases, y no se va a considerar en estas secciones dedicadas a la Termodinámica.

Nótese también que **el estado de equilibrio se refiere a las magnitudes macroscópicas del sistema** en cuestión. El movimiento microscópico de sus moléculas no se detiene, pero es de tal naturaleza que no altera la constancia de las magnitudes macroscópicas.

Cuando un sistema en equilibrio está en contacto térmico con otro, el equilibrio requiere que la temperatura de ambos sea la misma. Si el sistema está en contacto mecánico con otro, las presiones deben ser iguales. Y si está en una situación en la que puede intercambiar partículas, las composiciones químicas de ambos sistemas también han de ser las mismas.

En Termodinámica se denomina proceso al paso de un estado de equilibrio de un sistema a otro distinto, pero también de equilibrio. Con frecuencia, se supone que esta transformación se desarrolla a lo largo de una sucesión de estados de equilibrio. Naturalmente, esto es una idealización, ya que si el estado es de equilibrio, sus propiedades no cambian. Sin embargo, esta idealización cobra sentido si se asume que los cambios de las magnitudes en

cada etapa del proceso son infinitamente pequeños y que la transformación discurre con gran lentitud. Los métodos matemáticos del cálculo diferencial permiten obtener conclusiones válidas con estas hipótesis. Este tipo de transformaciones se denominan **procesos cuasiestáticos**. Por su naturaleza lenta y equilibrada, los procesos cuasiestáticos pueden evolucionar en un sentido o en el contrario. Por esta razón, también se denominan **procesos reversibles**.

En Termodinámica se utilizan **magnitudes intensivas y magnitudes extensivas**. Las magnitudes intensivas no dependen de la cantidad de sustancia. Por ejemplo, son magnitudes intensivas la temperatura, la presión y la densidad. En cambio, el valor de las magnitudes extensivas es proporcional a la cantidad de sustancia. Magnitudes extensivas son, entre otras, el volumen y la energía interna. Las magnitudes extensivas pueden convertirse en intensivas dividiendo por una magnitud que exprese la cantidad de sustancia. Por ejemplo, con frecuencia se utiliza el volumen molar v , que es el volumen total V dividido por el número de moles n o, lo que es lo mismo, el volumen que ocupa un mol de sustancia.

$$v = \frac{V}{n} \quad (8.1)$$

También es una magnitud intensiva el volumen específico, que es el volumen por unidad de masa. La unidad correspondiente del Sistema Internacional es el m^3/kg . El volumen específico es la magnitud inversa de la densidad.

8.1.2 Las aproximaciones físicas

En el estudio de los sistemas físicos de un elevado número de partículas caben dos aproximaciones claramente diferenciadas. Por un lado, pueden estudiarse las relaciones entre las magnitudes macroscópicas del sistema, como son la presión, la temperatura y otras que se describen más adelante. Esta es la aproximación termodinámica. En este marco no se repara en las características microscópicas de las moléculas que constituyen el sistema físico en cuestión. Puede señalarse que, históricamente, las primeras fases del desarrollo de la Termodinámica son anteriores al conocimiento de la estructura atómica de la materia. Esta aproximación produce frutos muy importantes y de validez completamente general en la comprensión de sistemas físicos muy distintos, desde el comportamiento de los gases, por ejemplo, a la radiación electromagnética de fondo que baña el universo.

Aún con el método termodinámico cabe distinguir entre el estudio de los estados de equilibrio y fuera del equilibrio. En este texto se aborda fundamentalmente la termodinámica de los estados de equilibrio, y de los procesos que

llevan de un estado de equilibrio a otro, a través de una sucesión continua de estados de equilibrio. Como ya se ha mencionado, se trata del estudio de los procesos reversibles.

También es posible tratar mediante el método termodinámico los estados fuera del equilibrio. Ese estudio se denomina la Termodinámica de los procesos irreversibles. Su formulación conceptual y matemática es relativamente compleja, por lo que, salvo algunas incursiones elementales en la materia, rebasa los límites que hemos impuesto a este texto. No obstante, debe señalarse que la Termodinámica de los procesos irreversibles es capaz de abordar problemas de mucha importancia para la Biología. Una de las características básicas de los seres vivos es que son sistemas alejados del equilibrio termodinámico. Más adelante se expone la consecuencia que tiene este hecho para la comprensión de la vida.

En contraste con el método termodinámico, la otra aproximación al estudio de los sistemas constituidos por un elevado número de moléculas es el enfoque microscópico. Este método parte del conocimiento del comportamiento individual de las partículas del sistema. Con esta aproximación también es posible estudiar sistemas en equilibrio y sistemas fuera de equilibrio. Para ello, se utilizan las técnicas de la Física Estadística, que son muy sofisticadas y rebasan también el alcance de este texto. No obstante, se dedica el capítulo 12 a la justificación molecular de la ecuación de los gases ideales y la teoría cinética elemental de los procesos de transporte, debido al interés que tienen estas cuestiones para la Biología.

La Termodinámica se desarrolla rigurosamente sin necesidad de realizar hipótesis sobre la estructura molecular de un sistema. No obstante, con el fin de facilitar la comprensión de algunas cuestiones, en estos capítulos se alude ocasionalmente a los aspectos moleculares.

8.2 La temperatura

Los seres humanos nos sentimos familiarizados con la noción de temperatura, que solemos describir mediante los conceptos de frío y caliente. Percibimos la temperatura mediante unas terminaciones neuronales denominadas **termorreceptores**, situados en la piel y en el interior del cuerpo. Los receptores cutáneos nos informan de la temperatura exterior. Los del interior del cuerpo, situados en los mamíferos en el hipotálamo, además de ser sensibles a la temperatura, son los responsables de los mecanismos de regulación de la temperatura del cuerpo. Estas terminaciones que responden a los estímulos térmicos se dividen en dos grupos, sensibles al frío y al calor,

respectivamente. Una de sus principales características es que son más sensibles a la velocidad de cambio de la temperatura que a su valor absoluto. Por ejemplo, la sensación de frío es más intensa si se produce una disminución rápida de temperatura que cuando el mismo cambio se prolonga en el tiempo y nos vamos habituando a ella.

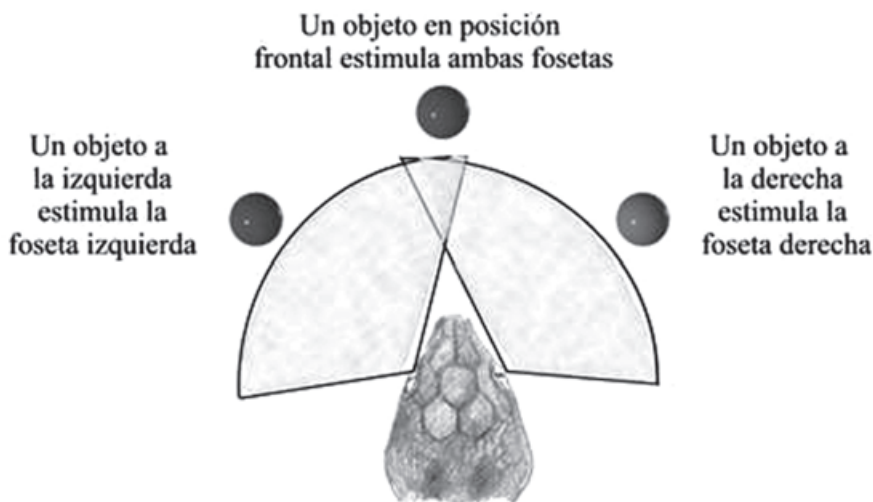


Fig. 8.1. Las fosetas faciales de las serpientes de cascabel contienen termorreceptores extremadamente sensibles. La posición de las fosetas faciales proporciona sensibilidad direccional a los receptores térmicos situados en el interior de las mismas. (Adaptado de Bullock y Diecke [1956]).

En el lenguaje cotidiano se toma de modo natural como referencia la temperatura del cuerpo humano. Una sustancia está fría si su temperatura es inferior a la del cuerpo y está caliente si es superior. Así, decimos que el hielo está frío y que el agua hirviendo está caliente. Sin embargo, es obvio que un oso polar no percibe la nieve como fría. La sensación de frío y calor procede de la percepción de un intercambio de energía. Cuando tocamos con la mano un trozo de hielo, se produce una transferencia de energía desde la mano hacia el hielo. Cuando tocamos un objeto que está a más temperatura que la del cuerpo, la energía fluye desde el objeto hacia el cuerpo. Si el objeto es metálico, la energía fluye más rápidamente, porque el metal es capaz de transportarla con más facilidad. En este caso, la sensación de calor se acentúa. La percepción de la temperatura es un importante mecanismo de defensa para los seres vivos, ya que éstos sólo subsisten en rangos de temperatura muy limitados.

La temperatura tiene influencia en la mayor parte de las propiedades de los cuerpos. Así, el volumen de los cuerpos cambia al variar la temperatura. En la mayoría de los casos, el cuerpo aumenta de volumen al aumentar la temperatura. Se produce una dilatación. Las propiedades de los cuerpos que cambian

con la temperatura son útiles para la fabricación de termómetros y, por ello, se denominan **propiedades termométricas**.

Iremos viendo que la Termodinámica proporciona una visión más precisa y útil de la temperatura, también en el ámbito de la Biología, que la que se deriva de las sensaciones fisiológicas.

El significado microscópico de la temperatura es el siguiente. Las moléculas de todas las sustancias experimentan un movimiento continuo, que denominamos movimiento térmico. La temperatura de un cuerpo es una medida de dicho movimiento térmico. En particular, **la temperatura es proporcional a la energía cinética media de las moléculas del cuerpo**.

En el caso de un gas constituido por moléculas iguales de masa m , la energía cinética media $\langle E_c \rangle$ de traslación de éstas es:

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (8.2)$$

En esta expresión, $\langle v^2 \rangle$ representa el valor medio del cuadrado de la velocidad de las moléculas. Nótese que las tres magnitudes que se emplean en la fórmula anterior son magnitudes microscópicas, de una molécula, aunque promediadas para un gran número de moléculas. Esta energía cinética media es proporcional a la temperatura absoluta T , según la expresión:

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (8.3)$$

La temperatura es una magnitud macroscópica, que se refiere a un gran número de moléculas.

Se sigue que las unidades de medida de temperatura son proporcionales a las unidades de energía. El factor de proporcionalidad incluye k_B , la constante de Boltzmann, que es igual a $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. Sus unidades (J/K) pueden derivarse de la fórmula anterior. Más adelante veremos su definición y la determinación de su valor. En el capítulo 12 se utiliza la fórmula anterior para calcular las velocidades medias de las moléculas de un gas a una temperatura determinada.

8.2.1 El equilibrio térmico y las escalas de temperatura

Cuando se ponen en contacto dos cuerpos a distinta temperatura se produce una situación de desequilibrio. El retorno al equilibrio se produce mediante una transferencia de energía de un cuerpo a otro, que cesa en algún momento. Se ha producido entonces el equilibrio térmico y podemos asegurar que la temperatura de ambos cuerpos es la misma.

Si dos cuerpos alcanzan el equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí. La temperatura de los tres es la misma y, en particular, los dos primeros cuerpos tendrán la misma temperatura. Esta última propiedad es la base de las técnicas de medida de la temperatura o termometría.

Los termómetros que utilizamos normalmente miden la variación de una propiedad de una sustancia que cambia con la temperatura. Por ejemplo, en los termómetros clínicos se mide la dilatación de una columna de alcohol o de mercurio, relativa a la dilatación del vidrio que lo contiene.

En la mayoría de los países la temperatura se mide en grados Celsius (también llamados centígrados). La escala Celsius de temperatura se define con base en dos puntos fijos, los de fusión y vaporización del agua pura a la presión atmosférica, a los que se asignan los valores de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A la centésima parte de esta diferencia de temperatura se le llama un grado. En esta escala la temperatura normal del cuerpo humano es $36,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la de un congelador casero de unos $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

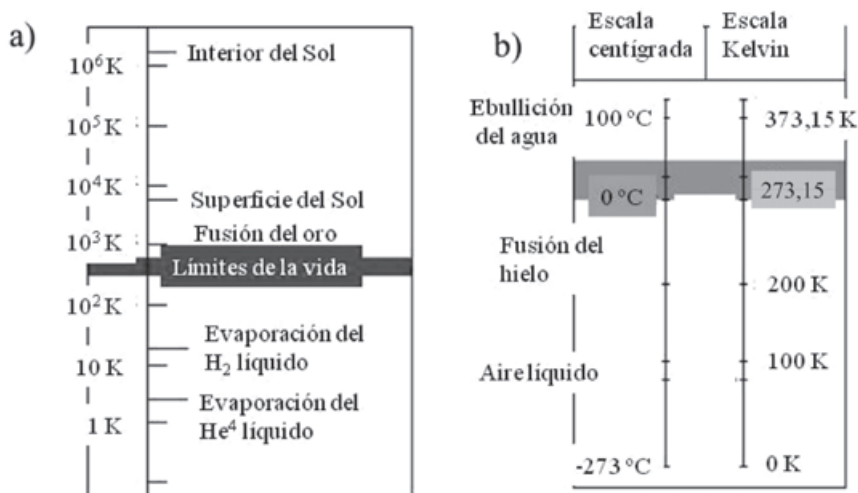


Fig. 8.2. a) Representación logarítmica de la escala Kelvin con algunas temperaturas significativas. b) Comparación de las escalas de temperatura Celsius (centígrada) y Kelvin en una representación lineal. Se señala la equivalencia en ambas escalas entre algunas temperaturas de interés.

En la Física es imprescindible, tal como se ve en la ecuación (8.3), utilizar otra escala de temperaturas: la escala Kelvin o absoluta de temperaturas. Nótese que la temperatura absoluta o temperatura Kelvin es la que aparece de manera natural en dicha fórmula, que relaciona la energía cinética media de las moléculas con la temperatura. Dado que la energía cinética siempre es positiva, también lo es la temperatura absoluta. El valor más bajo que puede

alcanzar la temperatura ($-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$) designa el cero absoluto o 0 Kelvin. La dimensión del grado Kelvin es la misma que la del grado Celsius, de modo que, si denominamos, como se ha establecido por convenio, t a la temperatura Celsius y T a la temperatura absoluta, la conversión de una a otra se realiza mediante la expresión:

$$T = t + 273,15 \quad (8.4)$$

Por ejemplo, $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ son 0 K y $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ son 273,15 K. En los cálculos aproximados puede tomarse la temperatura ambiente como 300 K, que corresponde a unos $27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por convenio, la abreviatura K (de grados Kelvin) no lleva el circulito $^{\circ}$ que acompaña a los grados centígrados.

Definición. *La temperatura es la propiedad que tienen en común dos sistemas en equilibrio térmico.*

Recordemos, ahora, que la ecuación (8.3) está asociada a otra definición de la temperatura relacionada con las características microscópicas del sistema: la energía cinética media de las moléculas. El valor medio de esta última magnitud es proporcional a la temperatura. Lógicamente, las definiciones macroscópica y microscópica son equivalentes.

Definición. *La escala absoluta de temperaturas. La ITS-90 (International Temperature Scale of 1990) es en la actualidad la norma reconocida para la medida de temperaturas, que deben expresarse en grados Kelvin. Establece la definición de grado Kelvin como $1/273,16$ de la temperatura del punto triple del agua pura (véase la sección 11.3), e indica qué termómetros son adecuados en cada rango de temperaturas.*

8.2.2 Temperatura y vida

La temperatura es el factor ambiental más influyente para la vida. Las adaptaciones necesarias para enfrentarse a los cambios de temperatura utilizan todos los sistemas fisiológicos de los seres vivos. Exceptuando algunas bacterias formadoras de esporas excepcionalmente resistentes a temperaturas muy bajas y muy elevadas, y a los habitantes unicelulares de las fuentes termales, los límites de temperatura inferior y superior para la vida de las células son de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, el agua, que es el disolvente biológico universal, cristaliza, provocando la deshidratación celular. Por encima de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ se producen cambios irreversibles en las proteínas intracelulares. Algunos seres vivos pluricelulares pueden vivir a temperaturas que rebasan estos límites, pero con adaptaciones que les permiten mantener sus tejidos internos térmicamente protegidos. En el rango térmico compatible con

la vida, la velocidad de los procesos metabólicos depende muy fuertemente de la temperatura, aumentando en un factor dos o tres por cada diez grados de incremento. La temperatura ambiental es un factor esencial en la distribución geográfica de los seres vivos y su influencia se manifiesta también con el ciclo diurno nocturno, con las secuencias estacionales y con los mecanismos de mantenimiento de una temperatura constante.

Debido a las diferencias de velocidad metabólica, los seres vivos pueden mejorar sus prestaciones en la búsqueda de alimentos y para huir de los predadores si mantienen su temperatura permanentemente en la zona alta del intervalo, como es el caso de los mamíferos y las aves.

Se han sucedido varias clasificaciones en relación con la temperatura de los animales. La antigua división en animales de sangre fría y sangre caliente cayó en desuso por ser poco precisa. Un lagarto es un animal de sangre fría, pero un lagarto corriendo por el desierto a mediodía puede estar a una temperatura más alta que una persona. La clasificación posterior fue en **homeotermos y poiquilotermos**. Los homeotermos son capaces de mantener la temperatura corporal por encima de la temperatura ambiental media y la regulan en un rango estrecho, mediante el control de la producción y pérdida de energía (en forma de calor). La temperatura corporal en el interior del cuerpo de los mamíferos está normalmente en el rango de los 37 a 38 °C y la de las aves es más próxima a los 40 °C. Algunos otros vertebrados y ciertos invertebrados pueden controlar su temperatura corporal del mismo modo, pero sólo en períodos limitados de actividad intensa o de crecimiento. En los poiquilotermos, la temperatura corporal puede fluctuar entre márgenes amplios adaptándose a la temperatura ambiental, del aire o del agua. Esta clasificación tampoco ha resultado completamente satisfactoria. Por ejemplo, algunos peces de aguas profundas viven en condiciones de una gran estabilidad térmica, por lo que carece de sentido decir que su temperatura fluctúa con la del ambiente. En cambio, en los mamíferos y aves, la temperatura de distintas zonas del cuerpo puede ser muy distinta a la temperatura interior. Las personas, por ejemplo, pueden soportar mucho tiempo con las manos a 15 °C.

En la actualidad se ha adoptado una división basada en la fuente de energía que utilizan los animales para regular su temperatura. Así, se dividen en **endotermos, ectotermos y heterotermos**. Los endotermos poseen elevadas tasas metabólicas y muchos, un buen aislamiento térmico (grasa, pelo y plumas), que les permite mantener una temperatura superior a la ambiental media. También se consideran endotermos algunos peces de gran tamaño (como los tiburones y atunes) y algunos insectos voladores. Los ectotermos tienen tasas metabólicas relativamente bajas, insuficientes para mantener la endotermia.

El intercambio de calor con el ambiente tiene mayor influencia en la temperatura corporal de estos animales que la energía que generan ellos mediante el metabolismo. Los heterotermos son animales capaces de adoptar diversos grados de producción de energía, según las circunstancias.

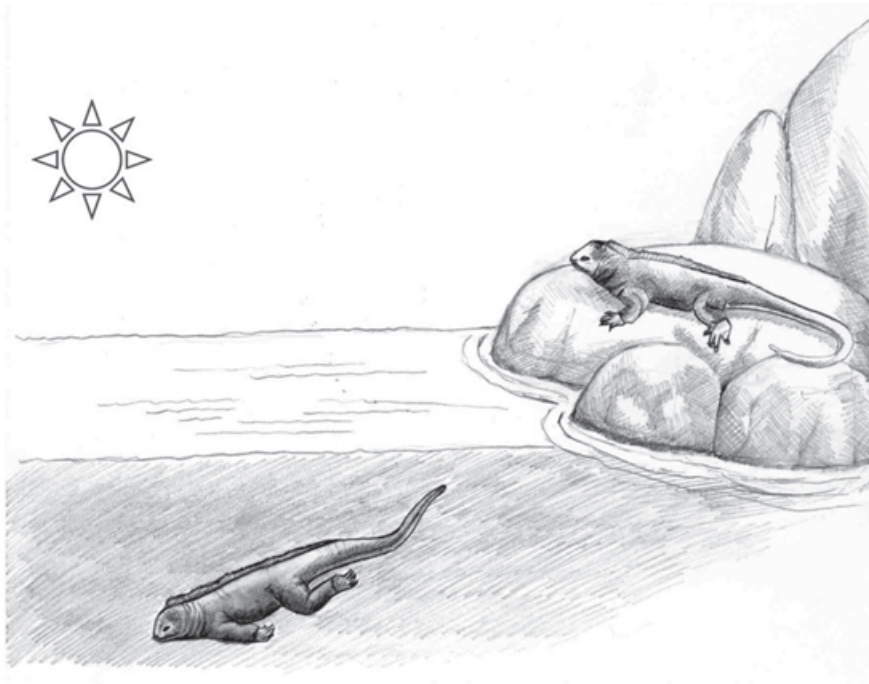


Fig. 8.3. La iguana marina de las islas Galápagos se calienta rápidamente al tomar el sol mediante un incremento del ritmo cardíaco y de la circulación sanguínea. Bajo el agua se enfría más lentamente mediante la disminución del flujo de sangre hacia la piel. (Adaptada de Eckert *et al.* [1998]).

Algunos insectos y los reptiles incrementan su temperatura corporal y se vuelven más activos mediante fuentes externas de calor, como el sol. Las larvas del mosquito *Aedes communis* se agregan en la zona más caliente de un estanque y lo van recorriendo al ritmo del movimiento del sol. Las lagartijas van del sol a la sombra alternativamente para mantener su temperatura en el valor adecuado.

Los seres vivos utilizan dos procedimientos muy generales para controlar su temperatura: mediante el comportamiento y mediante el metabolismo y la circulación. En los ciliados, varios invertebrados y los peces, la regulación de temperatura mediante el comportamiento implica una secuencia coordinada de acciones sensoriales y locomotoras. En el caso metabólico, el organismo modula la producción interna de energía y controla su pérdida actuando sobre la circulación, el aislamiento y la evaporación.

Muchos seres vivos se consideran heterotermos debido a que son ectotermos durante sus primeras fases vitales y posteriormente se convierten en endotermos. La mayoría de los mamíferos y pájaros de nido pueden aguantar temperaturas corporales muy bajas en sus primeros días de vida, que les matarían cuando han desarrollado el control de la temperatura. Otros heterotermos, como pequeños roedores e insectívoros (los murciélagos), y algunas aves, tienen torpor diario, para ahorrar energía mientras las condiciones ambientales son adversas. Algunos mamíferos, como las ardillas *Spermophilus* o las marmotas, se han adaptado al frío invernal mediante la hibernación, que es un estado de inactividad, con el metabolismo y la temperatura corporal reducidos.

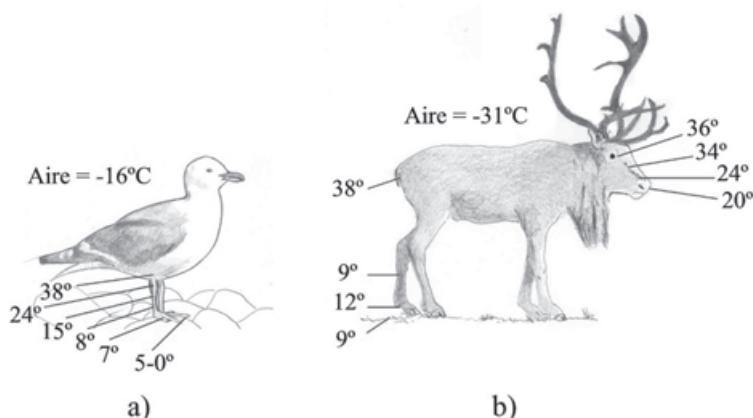


Fig.8.4. Las temperaturas de las extremidades de aves y mamíferos del Ártico son mucho más bajas que la corporal, que es de aproximadamente 38°C . a) El ave, a una temperatura exterior de -16°C , tiene las puntas de los dedos a prácticamente 0°C . b) El reno, que soporta una temperatura exterior de -31°C , tiene sus extremidades a 9°C . (Adaptadas de Irving, 1966).

La temperatura ambiente también juega un papel fundamental para las especies migratorias, como las focas, los pingüinos o muchas aves que realizan recorridos anuales de miles de kilómetros seleccionando los lugares adecuados para la subsistencia y la reproducción.

En el mundo vegetal también existe una adaptación muy variada a las distintas condiciones térmicas, tanto en la superficie como en las aguas.

En el capítulo siguiente, se estudian con más detalle los mecanismos de transferencia de calor en los seres vivos.

8.3 La presión en los gases

La presión es una de las magnitudes básicas que caracterizan un fluido, es decir, un líquido o un gas. En el caso de los sólidos, la presión también

desempeña un papel importante, que se detalla en el capítulo 16, “Propiedades mecánicas de los biomateriales”.

Para definir la presión en un gas, supongamos que el gas está en equilibrio, encerrado en un recipiente como el de la figura 8.6.

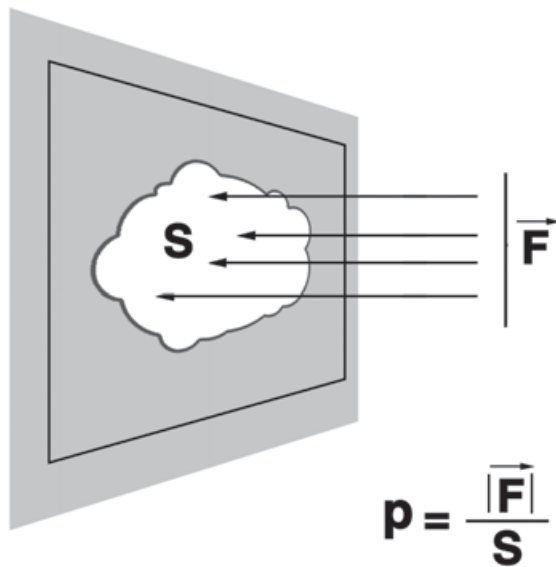


Fig. 8.5. Un fluido en reposo en contacto con una pared ejerce sobre cada área S una fuerza perpendicular a la superficie. La presión del fluido se define como el módulo de la fuerza dividido por el área de la superficie.

El gas ejerce una fuerza sobre las paredes del recipiente, que es perpendicular a cada superficie y dirigida hacia ella.

Definición. La **presión** es el módulo de la fuerza ejercida por el gas, por unidad de superficie. Así, como vemos en la figura 8.5, si sobre un elemento de superficie de área S , actúa una fuerza $\vec{F}$, perpendicular a la superficie, la presión p es:

$$p = \frac{|\vec{F}|}{S} \quad (8.5)$$

El pascal. En el SI la unidad de presión es el N/m^2 , que recibe el nombre de pascal y la abreviatura Pa. Las dimensiones de la presión son:

$$[p] = \text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$$

Otras unidades de presión. En la vida cotidiana y en la técnica se utilizan frecuentemente otras unidades de presión, además del pascal. Una **atmósfera** es la presión atmosférica media al nivel del mar. Como la presión atmosférica experimenta variaciones significativas según las condiciones meteorológicas, se ha determinado definir un valor de la unidad atmósfera en pascales, que es:

$$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

Obsérvese que, con mucha aproximación, una atmósfera equivale a 10^5 N/m^2 , es decir, a 10 N/cm^2 o, lo que es lo mismo, al peso de 1 kg de masa situada sobre una superficie de 1 cm^2 .

Otra unidad que también se utiliza es el **bar** y, especialmente en meteorología, el **milibar**, que en atmósferas, equivale a:

$$1 \text{ atm} = 1.013 \text{ mb}.$$

Finalmente, y especialmente cuando se manejan presiones muy bajas, se usa el mm de Hg, también denominado **torr** en honor a Torricelli.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$$

La unidad de presión torr se describe con mayor detalle en el capítulo 13, “Fluidos ideales”.

Tabla 8.1. Unidades de presión: factores de conversión más usuales	
$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$	$= 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$
$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$	$= 7,50 \times 10^{-3} \text{ mmHg} = 10^{-5} \text{ bar} = 9,87 \times 10^{-6} \text{ atm}$
$1 \text{ mmHg}(\text{torr}) = 133 \text{ Pa}$	$= 1,32 \times 10^{-3} \text{ atm}$

El hecho de que la fuerza que ejerce un fluido en equilibrio sobre las paredes del recipiente sea siempre perpendicular a la superficie se debe a que si existiera una fuerza paralela, el fluido se desplazaría a lo largo de la pared. En ese caso, no estaría en reposo, en contradicción con la hipótesis inicial del equilibrio.

En condiciones de equilibrio y en ausencia de fuerzas externas, la presión es la misma en todos los puntos del recipiente. Este enunciado se denomina principio de Pascal (véase la sección 13.1). Por el contrario, en el campo gravitatorio terrestre, la presión en un fluido cambia con la altura. Este efecto es importante en los líquidos. En cambio, en los gases sólo se aprecia cuando hay grandes diferencias de altura y puede despreciarse, sin pérdida de generalidad, en estos capítulos de la Termodinámica.

Fijémonos en la figura 8.6. La presión del fluido sobre la tapa del cilindro está equilibrada por el peso situado sobre la tapa. Se supone que no hay una presión externa sobre la tapa, distinta de la que ejerce el peso. Se comprende que la presión del fluido está ejerciendo la fuerza necesaria para mantener la tapa en equilibrio.

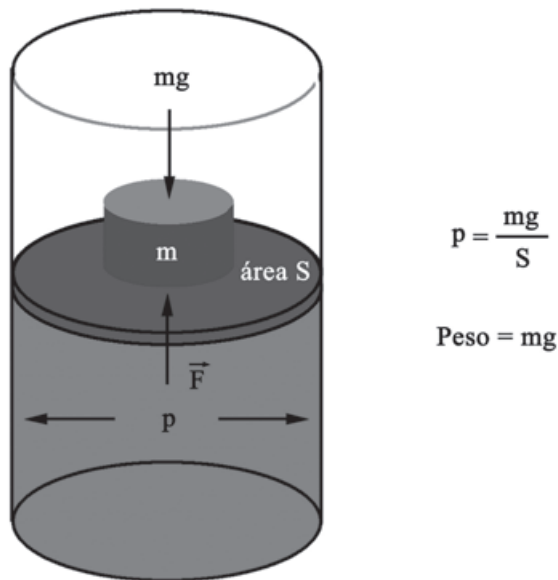


Fig. 8.6. Gas encerrado en un recipiente. La presión p que ejerce el gas sobre las paredes es igual en todas las superficies internas. La presión del gas sobre la tapa móvil da lugar a la fuerza $\vec{F}$, que es equilibrada por el peso de la masa m . Se deduce, por tanto, que la presión p es igual al peso mg dividido por la superficie S de la tapa. Se supone que la presión es cero en el exterior del recipiente.

En el caso de las paredes y del fondo del cilindro, la presión del fluido, que es la misma que sobre la tapa, viene equilibrada por una presión igual y de sentido opuesto, que ejercen las paredes y el suelo sobre el fluido, y que viene proporcionada por la rigidez mecánica del recipiente.

Desde el punto de vista microscópico, la presión de un gas sobre las paredes del recipiente que lo contiene es causada por los choques de las moléculas del gas contra dichas paredes. Las paredes también ejercen una presión igual sobre el gas. Por ello, es natural que la presión actúe en cualquier punto, generando una fuerza que actúa perpendicularmente sobre la pared contra la que pueden chocar las moléculas. Dado que el gas se encuentra en equilibrio con la pared, la fuerza que ejerce sobre ella es igual y de sentido contrario a la que ejerce la pared sobre el gas. En el capítulo 12 se analiza cuantitativamente esta cuestión.

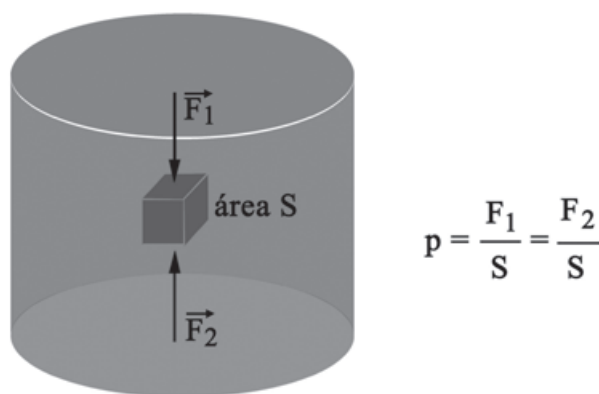


Fig. 8.7. Cubo imaginario en el seno de un fluido. El cubo se mantiene en equilibrio por la acción de las fuerzas de presión. En la figura se representan únicamente las fuerzas que actúan sobre el cubo en dirección vertical. No se considera el efecto de la fuerza gravitatoria.

La presión también actúa entre distintas partes de un fluido en todos sus puntos interiores. Consideremos un cubo de fluido en el seno del mismo, limitado por paredes imaginarias. Dado que se encuentra en equilibrio, las fuerzas sobre el cubo han de anularse. En la figura 8.7 se representan las fuerzas en la dirección vertical. Hay fuerzas análogas en las dos direcciones perpendiculares contenidas en el plano horizontal. En consecuencia, una parte del fluido ejerce también presión sobre otras partes del fluido. Microscópicamente, la presión es en este caso la consecuencia de los choques entre unas moléculas y otras.

Si se reducen las dimensiones del cubo, en el límite la presión actúa sobre una superficie que podemos reducir a un punto. Por otro lado, la orientación del cubo en el espacio se puede tomar en cualquier dirección y el equilibrio ha de mantenerse. Por tanto, la presión es la misma en cualquier punto y en cualquier dirección. Lo que desde el punto de vista macroscópico puede tomarse como un punto es, microscópicamente, un pequeño volumen que contiene un gran número de moléculas.

La presión siempre es positiva, tal como se ha definido, porque la fuerza correspondiente siempre actúa perpendicularmente a la superficie y dirigida hacia ella. No obstante, en los líquidos y en los sólidos se pueden dar situaciones, que no son estados de equilibrio, en las que una acción externa “tire” del sistema hacia afuera, creando un estado de presión negativa. Esa presión viene soportada por las fuerzas de cohesión molecular en tanto no se rompa el líquido o el sólido. La presión negativa es, en algunas situaciones, la fuerza motriz del ascenso de la savia en los árboles altos y se estudia con mayor detalle más adelante (véase la sección 15.4).

8.3.1 Medida de la presión

El ejemplo más familiar de presión es la que ejerce la atmósfera que nos rodea. La presión de la atmósfera varía con las condiciones meteorológicas y con la altura. Su medida puede realizarse con un barómetro de mercurio de cubeta abierta, del tipo utilizado por Torricelli para sus experimentos (figura 8.8).

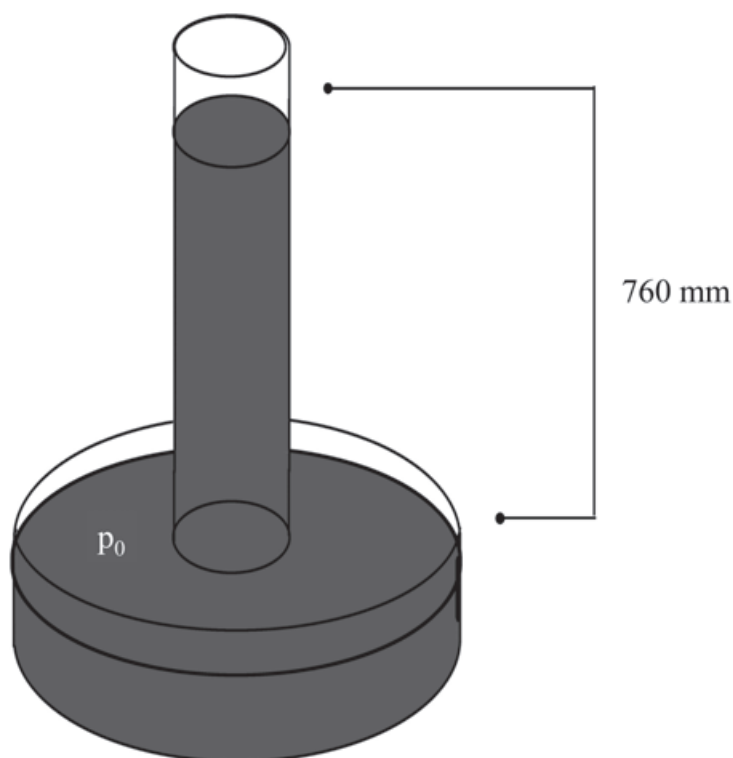


Fig. 8.8. Barómetro de Torricelli o de cubeta abierta, con mercurio líquido. La presión atmosférica, representada como p_0 , impulsa la subida del líquido por el interior del manómetro a una altura de 760 mm. En la parte superior interna del tubo la presión es cero, es decir, vacío.

En este aparato, un tubo abierto por un extremo y lleno de mercurio se coloca invertido en una cubeta que contiene más mercurio. Si el tubo es suficientemente largo, el mercurio desciende hasta que la diferencia de altura entre el nivel superior y el nivel de líquido en la cubeta es de 760 mm, si nos encontramos al nivel del mar. Al no permitir que entre aire en el tubo durante su colocación, el espacio superior queda prácticamente en vacío, es decir, a presión cero.

Este dispositivo nos muestra que la presión normal del aire atmosférico es igual a la que ejerce la columna de 760 mm de Hg o, lo que es lo mismo,

que la presión atmosférica levanta el mercurio hasta esa altura. Si en lugar de mercurio, se utiliza agua, la altura de la columna es de unos diez metros. Por tanto, en la inmersión en el agua, por cada diez metros de profundidad aumenta la presión en una atmósfera.

El barómetro de Torricelli se describe con detalle en el capítulo 13, “Fluidos ideales”.

Ejemplo. La intensidad de la presión atmosférica. Veamos algún ejemplo para entender que la presión del aire circundante es realmente muy intensa. Podemos suponer que la superficie anterior S de cierta persona es aproximadamente $1,70 \text{ m}$ (altura) $\times 0,30$ (anchura media) $\approx 0,5 \text{ m}^2$. Es decir, que si se tumba boca arriba (o boca abajo) la presión atmosférica equivale a soportar una fuerza:

$$F = p \times S \approx 10^5 \times 0,5 = 50.000 \text{ N}$$

o, lo que es lo mismo, el peso de 5.000 kg de masa, equivalente a un camión pequeño. A 20 m de profundidad en el agua, la presión, de unas tres atmósferas, es equivalente al peso de un camión de 15 t , en este caso de gran tamaño. La razón de que no percibamos unas fuerzas tan intensas es que la presión de los fluidos internos del organismo es aproximadamente la misma, ejerciendo fuerzas iguales y en sentido contrario.

8.4 El gas ideal

El gas ideal es un sistema simple que permite aplicar con facilidad los conceptos de la Termodinámica. Desde el punto de vista microscópico, un gas ideal es un conjunto de moléculas que chocan entre sí y con las paredes del recipiente, pero de modo que la distancia media entre ellas es grande, de forma que su interacción mutua, es decir, el potencial intermolecular, no influye en sus propiedades. A todos los efectos, cuando está en equilibrio es como si las moléculas fuesen libres y no interaccionasen entre ellas. Una consecuencia de este hecho es que las propiedades físicas de un gas ideal son iguales para cualquier sustancia: oxígeno, nitrógeno, vapor de agua, etc. Cuando el gas se aparta del equilibrio, la pequeña interacción molecular sirve para restablecer el equilibrio. En la práctica cualquier gas diluido, es decir, a baja presión, se comporta como un gas ideal. Por ejemplo, se pueden describir casi todas las propiedades de la atmósfera que nos rodea como si ésta fuese un gas ideal.

Veamos que las magnitudes que describen el estado del gas no son independientes entre sí. Si tenemos N moléculas de un gas ideal en equilibrio,

ocupando un volumen V , a la presión p y a una temperatura absoluta T (expresada en grados Kelvin), estas propiedades cumplen la relación:

$$pV = Nk_B T \quad (8.6)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Esta es la **ecuación de estado del gas ideal** (o perfecto).

Indica que, en un gas ideal, las propiedades p , V y T no pueden variar libremente, sino que la variación de dos de ellas determina el valor de la tercera. Más adelante, estudiando la teoría cinética de los gases (capítulo 12), se justificará esta ecuación, que, en todo caso, se obtuvo inicialmente de forma empírica. Entretanto, puede decirse que sus consecuencias resultan bastante coherentes con nuestra intuición. Manteniendo constante la temperatura, la ecuación indica que si se reduce el volumen que ocupa un gas aumenta proporcionalmente la presión. Es decir, las moléculas ocupan un espacio más pequeño y, por tanto, su frecuencia de choque con las paredes es proporcionalmente mayor. Si, en cambio, se mantiene el volumen constante y aumenta la temperatura, se produce un incremento proporcional de presión, que se debe a que las moléculas adquieren mayor velocidad y los choques con las paredes se producen con más fuerza.

Teniendo ahora en cuenta que el número de moléculas N es igual al número de moles n multiplicado por el número de Avogadro N_A , $N = nN_A$, se obtiene que la ecuación de estado (8.6) queda en la forma:

$$pV = nN_A k_B T$$

y llamando constante de los gases R , al producto $N_A k_B$, resulta:

$$pV = nRT \quad (8.7)$$

Para algunas aplicaciones resulta útil emplear el volumen molar o volumen de un mol,

$$v = \frac{V}{n} \quad (8.8)$$

quedando la ecuación en la forma

$$pv = RT \quad (8.9)$$

Definición. Constante de los gases y constante de Boltzmann. La constante de los gases R se obtiene experimentalmente de la fórmula (8.7), y su valor en el sistema SI es:

$$R = 8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

La definición de la constante de Boltzmann es $k_B = R/N_A$

Su valor es, por tanto, $K_B = 1,380 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

Ya hemos visto más arriba que la constante de Boltzmann relaciona la energía media de las moléculas con la temperatura. Análogamente, la constante de los gases, R , relaciona la energía cinética contenida en un mol de sustancia con su temperatura.

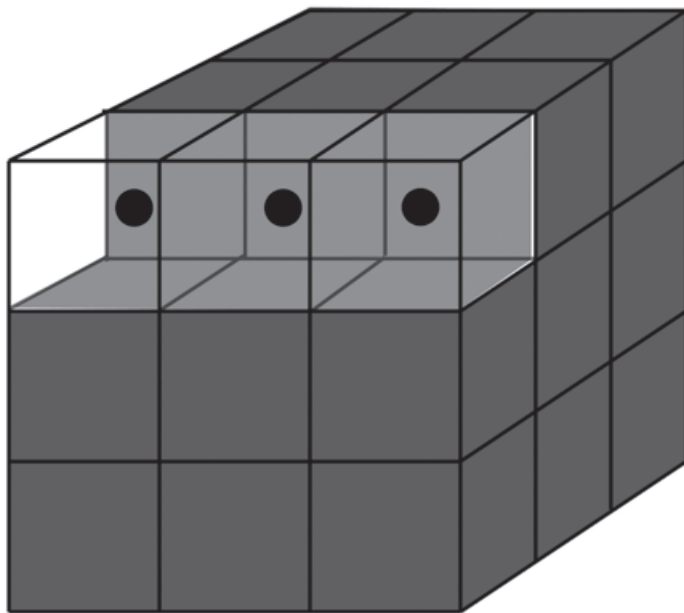


Fig. 8.9. Cubos utilizados en el ejemplo del volumen promedio ocupado por una molécula de un gas. En la figura hay $3 \times 3 \times 3 = 27$ cubitos. En el centro de cada uno de ellos hay una molécula. Obsérvese que la distancia entre moléculas adyacentes es igual al lado de cada cubito. Cada molécula tiene disponible en promedio el volumen de un cubito.

Ejemplo. Distancia media entre las moléculas de 1 mol de gas ideal a 1 atm de presión y 0 °C de temperatura. En la figura 8.9 se representa un esquema del volumen disponible para cada molécula, suponiendo que, en promedio, ese volumen es el volumen total dividido por el número de moléculas. Primero debe calcularse qué volumen está disponible para cada molécula, teniendo en cuenta que en 1 mol hay un número de moléculas igual al de Avogadro. Se divide el volumen por el número de moléculas, y se obtiene directamente el volumen disponible para cada una de las moléculas:

$$V = \frac{\frac{RT}{p}}{N_A} = \frac{22,4 \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23}} = 3,7 \times 10^{-26} \text{ m}^3$$

Dado que $1 \text{ \AA}$ es 10^{-10} m , se obtiene el volumen en $\text{\AA}^3$,

$$V = 3,7 \times 10^{-26} \times (10^{10})^3 \text{ \AA}^3 = 3,7 \times 10^4 \text{ \AA}^3$$

De modo que cada molécula ocupa en promedio un cubo de lado $L = \sqrt[3]{3,7 \times 10^4} \approx 33 \text{ \AA}$, que es la distancia media entre moléculas, como se ve, muy superior al diámetro típico de una molécula ligera, del orden de $3 \text{ \AA}$.

Con frecuencia se utiliza la ecuación de estado del gas ideal, empleando la densidad ρ del gas. Dado que la densidad es:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

y que la masa m puede expresarse en función del número de moles n , y del peso molecular P_m como:

$$m = n \times P_m$$

se obtiene:

$$\rho = \frac{n \times P_m}{V} \Rightarrow \frac{\rho}{P_m} = \frac{n}{V}$$

Así, la ecuación de estado resulta, despejando la presión:

$$p = \frac{n}{V} RT = \frac{\rho}{P_m} RT \quad (8.10)$$

Nótese que empleando la densidad, el volumen no aparece explícitamente en la ecuación.

8.4.1 Procesos termodinámicos

Es conveniente representar gráficamente los estados termodinámicos de equilibrio de un sistema en un diagrama. El más utilizado es el diagrama de presión frente a volumen, llamado diagrama pV.

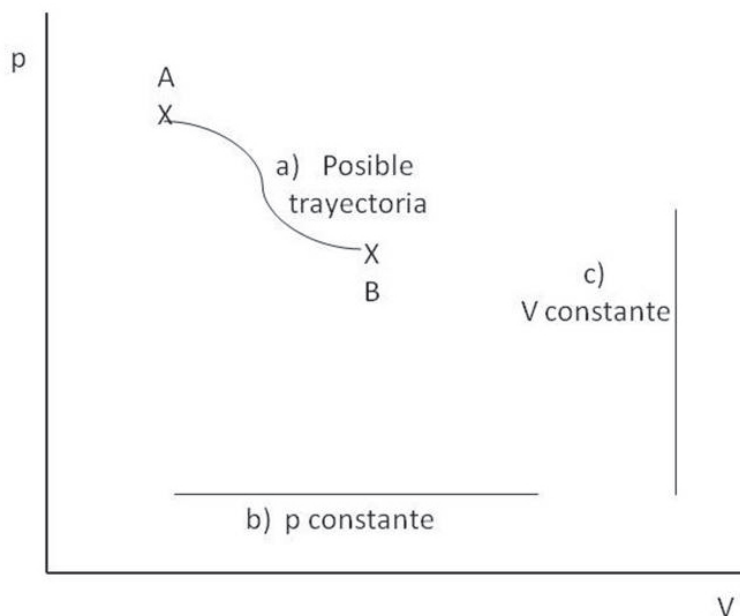


Fig. 8.10. Procesos termodinámicos representados en un diagrama pV (presión-volumen). (a) Uno de los infinitos procesos posibles que puede recorrer el sistema para ir del estado A al estado B. (b) Proceso isobárico (a presión p constante). Nótese que se trata de una recta horizontal. (c) Proceso isócoro (a volumen V constante). En este caso se trata de una recta vertical.

En este diagrama cada punto representa un estado de equilibrio del sistema. Los valores de la presión y del volumen, determinados por las coordenadas del punto, proporcionan el valor de la temperatura, a través de la ecuación de estado. Todas estas magnitudes tienen valores precisos en cada punto, por tratarse de estados de equilibrio del sistema.

Un **proceso termodinámico** puede describirse mediante la trayectoria para ir de un estado de equilibrio a otro. Aquí entendemos por trayectoria una curva en el espacio de los valores de la presión, el volumen y la temperatura y no debe confundirse con la trayectoria en el espacio real que se ha utilizado en Mecánica. Dado que los puntos intermedios del proceso son estados de equilibrio, se trata de procesos cuasiestáticos. Entre dos estados distintos A y B existen infinitas trayectorias posibles y, por tanto, infinitos procesos termodinámicos para ir de un estado a otro. En la figura 8.10.a se representa una de las infinitas trayectorias posibles que van del estado A al estado B.

El **proceso a presión constante** (figura 8.10.b), denominado isóbaro, es en el diagrama una recta horizontal, con el estado inicial, el estado final y todos los intermedios a la misma presión. La representación gráfica de un proceso isóbaro es igual, es decir, una recta horizontal en dicho diagrama, para cualquier sistema termodinámico, sólido, líquido o gaseoso.

En el caso de un gas ideal, se deduce de la ecuación de estado (8.7), haciendo la presión constante, que en estos procesos el volumen es proporcional a la temperatura absoluta (ley de Gay-Lussac):

$$V = \text{constante} \times T \quad (8.11)$$

El **proceso a volumen constante**, también estudiado por Gay-Lussac y denominado isócoro, es una recta vertical en el diagrama presión-volumen (figura 8.10.c). Como en el caso anterior, la representación gráfica de un proceso isócoro es igual para cualquier sustancia.

La ecuación que describe las variaciones de presión en función de la temperatura en un proceso isócoro de un gas ideal será, haciendo V constante en la expresión (8.7):

$$p = \text{constante} \times T \quad (8.12)$$

El **proceso isoterma**, o a temperatura constante, tiene una trayectoria distinta en el diagrama presión-volumen según el sistema del que se trate. Esa trayectoria depende de cuál sea la ecuación de estado del sistema. Veamos su aspecto en el caso del gas ideal. Se supone que el gas evoluciona a temperatura constante desde un estado inicial i hasta un estado final f . Igualando el número de moles en los dos estados, se obtiene:

$$n = \frac{p_i V_i}{RT} = \frac{p_f V_f}{RT}$$

que implica a T constante (ley de Boyle Mariotte):

$$p_i V_i = p_f V_f \quad \Rightarrow \quad pV = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{\text{constante}}{V} \quad (8.13)$$

Geométricamente, esta última expresión es la ecuación de una hipérbola en un diagrama pV .

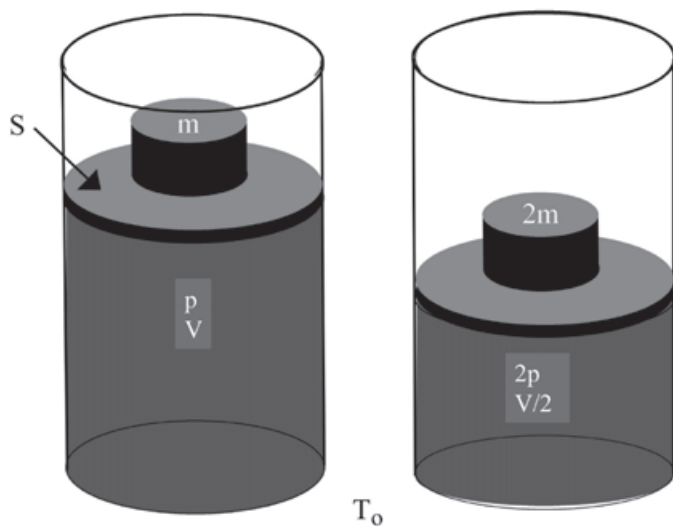


Fig.8.11. Comportamiento de un gas ideal ante un cambio de presión a temperatura constante (ley de Boyle). En el recipiente de la izquierda el gas ocupa un volumen V y la presión sobre la tapa está equilibrada por el peso de la masa m . La presión es por tanto, igual a mg/S . Si se coloca sobre la tapa una masa total igual a $2m$, manteniéndose constante la temperatura del gas (figura de la derecha), la presión se multiplica por dos y el volumen se reduce a la mitad. Se supone que la presión en el exterior del recipiente es cero.

Ejemplo. Cálculo del volumen cuando cambia la temperatura. Se quiere calcular el volumen de un globo con aire a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, sabiendo que a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a la misma presión, su volumen es de $0,100\text{ m}^3$.

En este ejercicio se trata de conocer el estado final de un proceso, conociendo el estado inicial y las condiciones en que se realiza, en este caso, a presión constante. Despejando la presión en la ecuación de estado (8.7) e imponiendo que esta presión sea constante, se obtiene:

$$p = \frac{nRT_i}{V_i} = \frac{nRT_f}{V_f}$$

Donde se denominan con los subíndices i y f las propiedades del estado inicial y del final, respectivamente. Por tanto:

$$\frac{T_i}{V_i} = \frac{T_f}{V_f} \quad (8.14)$$

ya que el número de moles n y la constante de los gases R son iguales en los dos estados, inicial y final. De la última expresión, que es

una variante de la ley de Charles, se despeja el volumen final. Antes han de expresarse en grados Kelvin las temperaturas inicial y final: $T_i = 20 + 273 = 293 \text{ K}$; $T_f = 50 + 273 = 323 \text{ K}$. El resultado es:

$$V_f = V_i \frac{T_f}{T_i} = 0,100 \frac{323}{293} = 0,110 \text{ m}^3$$

En el estado final, a mayor temperatura, el aire ocupa un volumen mayor, un 10 % en este caso y, en consecuencia, su densidad es un 10 % menor que en el estado inicial, a menor temperatura. Este efecto es el que se aprovecha en los globos aerostáticos de aire caliente (véase la sección 13.1.7). El globo asciende gracias a la menor densidad del aire caliente que lo llena.

8.4.2 Presión de una mezcla de gases: ley de Dalton

Cuando una mezcla de gases, que no reaccionan químicamente, está en equilibrio en un recipiente, cada uno de ellos ocupa por completo el volumen V del recipiente. Microscópicamente, esto significa que las moléculas de cada uno de los gases se mueven por todo el volumen. Lógicamente, en el estado de equilibrio la temperatura T del gas ha de ser uniforme en todo su volumen.

Suponemos que en la mezcla hay una cantidad de n_i moles del gas i . Se define su presión parcial p_i en la mezcla, mediante la expresión:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT \quad (8.15)$$

Claramente, esta expresión indica que la presión parcial es la que tiene el gas i , ocupando todo el volumen V .

Con las hipótesis anteriores, la ley de Dalton puede deducirse de la ecuación de estado de los gases ideales. Sea un gas formado por varias clases de moléculas. El número total de moles n_T es la suma de los números de moles de cada una de las especies químicas $n_1, n_2, \dots$

$$n_T = n_1 + n_2 + \dots$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de estado, en la que se ha despejado la presión p :

$$p = n_T \frac{RT}{V} = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \dots = p_1 + p_2 + \dots \quad (8.16)$$

donde se ha utilizado la definición de las presiones parciales p_i . **Esta ecuación expresa que la presión total de una mezcla de gases es la suma**

de las presiones parciales de cada especie química en la mezcla (ley de Dalton).

Despejando el volumen V en la ecuación anterior, se obtiene:

$$V = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{p}$$

Sustituyendo esta expresión en la (8.15) de la presión parcial p_i del gas i , se obtiene:

$$p_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots} p = x_i p \quad (8.17)$$

La cantidad adimensional x_i , así definida, se denomina **fracción molar** del gas i en la mezcla y sirve para expresar la composición de una mezcla de gases. Se cumple que:

$$x_1 + x_2 + \dots = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots} + \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots} + \dots = 1 \quad (8.18)$$

Ejemplo. Presiones parciales en la atmósfera. La composición de la atmósfera, en cada mol de aire seco, es la siguiente: 0,78 moles de nitrógeno, 0,21 moles de oxígeno, 0,009 moles de argón, 0,0004 moles de dióxido de carbono y cantidades más pequeñas de algunos otros gases. Por tanto, la presión parcial de oxígeno P_{O_2} es 0,21 atm y la presión parcial de nitrógeno P_{N_2} es 0,78 atm.

8.4.3 Respiración subacuática

En condiciones normales el oxígeno es transportado en la sangre humana por la hemoglobina de los glóbulos rojos. Pero el oxígeno gaseoso también se disuelve en la sangre, en proporción directa a su presión parcial en los pulmones (sección 15.5). A la presión atmosférica, las cantidades de oxígeno y nitrógeno disueltas en la sangre son muy pequeñas. Sin embargo, a presiones de unas pocas atmósferas, la cantidad puede ser elevada, resultando tóxicas para las personas, debido a su elevada concentración. El nitrógeno pasa de la sangre a los tejidos biológicos, provocando la narcosis del nitrógeno, con síntomas de enajenación mental. El exceso de oxígeno, provocado por una presión parcial superior a 0,8 atm, puede provocar coma, mientras que la deficiencia de oxígeno puede provocar asfixia. En el buceo, la presión aumenta en una atmósfera por cada diez metros de profundidad. A grandes profundidades, el aire que se respira debe suministrarse a la misma presión que la del agua circundante; de lo contrario, la presión del agua

puede aplastar la cavidad pulmonar. Por ejemplo, a 60 m de profundidad un buzo debe respirar aire a 7 atmósferas (1 atmósfera exterior más 6 debidas a la presión del agua). En estas condiciones, la presión parcial del nitrógeno es de $7 \times 0,78 = 5,5$ atmósferas y, por tanto, muy tóxica. Lo mismo ocurre con la presión parcial del oxígeno, si se respira aire atmosférico a presión. Por ello, la mezcla de las botellas de buceo debe ser muy pobre en nitrógeno y en oxígeno. A profundidades aún mayores, por ejemplo de 200 m, hay que sustituir totalmente el nitrógeno por un gas inerte, como el helio. Una mezcla adecuada en esas circunstancias extremas es de 97 % de helio y 3 % de oxígeno. Otro problema de los buceadores es la aeremia. Cuando el buzo asciende rápidamente, la presión va disminuyendo y el nitrógeno no puede mantenerse disuelto en la sangre con los mismos niveles de concentración, por lo que se libera en forma de burbujas gaseosas que quedan atrapadas en los tejidos y en la sangre. Para evitar esta grave situación, el buzo debe ascender lentamente de modo que la descompresión sea gradual y no se formen burbujas.

8.4.4 *Respiración en alta montaña*

La presión atmosférica disminuye con la altura (véase la sección 12.3), de modo que a 4.000 m la presión es de aproximadamente 600 mb (0,6 atm) y a 8.000 m de 350 mb (0,35 atm), disminuyendo la presión parcial del oxígeno de forma proporcional. La fijación del oxígeno por la hemoglobina depende de su presión parcial en los pulmones. En el caso de diferencias de altura y, por tanto, de presión moderadas, la fijación de oxígeno por la hemoglobina es prácticamente la misma. Por ejemplo, en la ciudad de Madrid, a una altura de 670 m sobre el nivel del mar, el cambio es inapreciable. Sin embargo, en alturas elevadas, de unos 2.000 m en adelante, la cantidad de oxígeno transferida al sistema circulatorio en cada inspiración es menor que al nivel del mar, porque la fijación de oxígeno por la hemoglobina disminuye apreciablemente. Para mantener el ritmo metabólico del organismo, que depende directamente de la cantidad de oxígeno disponible, ha de aumentarse la ventilación pulmonar y el ritmo cardíaco con el fin de proporcionar suficiente oxígeno a todas las células. Este incremento de actividad cardíaca y pulmonar provoca a su vez un aumento del consumo energético. Por otro lado, el aire que expulsamos de los pulmones siempre está saturado de vapor de agua. Por tanto, una mayor ventilación provoca una mayor pérdida de agua, que lleva asociada una mayor disipación de energía en forma de calor. Esta cuestión se examina con mayor detalle más adelante (sección 11.4).

8.5 El trabajo en los gases

En Mecánica se ha definido el trabajo realizado por una fuerza $\vec{F}$ en un proceso infinitesimal en el que recorre el intervalo $d\vec{r}$ como:

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

En la figura 8.12 se representa un cilindro o pistón de sección transversal S con un gas encerrado en su interior.

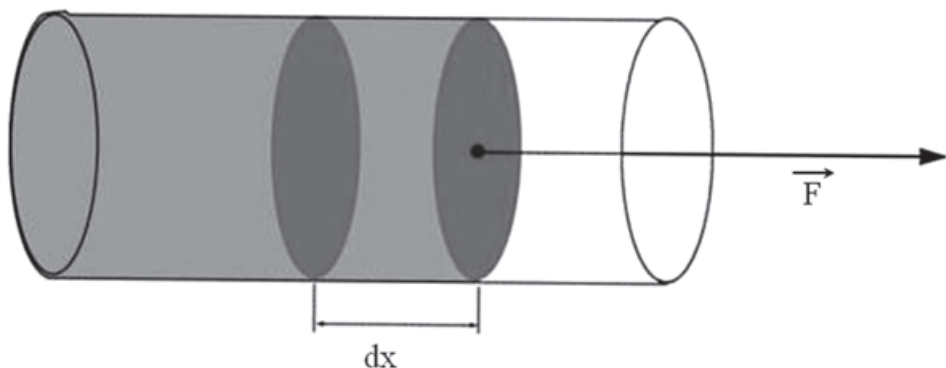


Fig. 8.12. Gas encerrado en un cilindro provisto de un émbolo móvil, que se expande, realizando un trabajo sobre el entorno. El trabajo es igual al módulo la fuerza $\vec{F}$, que ejerce el émbolo sobre el entorno, multiplicado por el desplazamiento infinitesimal dx del mismo.

La expansión del gas es debida a un incremento de su temperatura.

La fuerza sobre el émbolo y el desplazamiento del mismo se producen según el eje del cilindro (eje X), de modo que el producto escalar $\vec{F} \cdot d\vec{r}$ se puede sustituir por el producto de los módulos en una dimensión $F \times dx$, donde denominamos, como es usual, dx a la componente de $d\vec{r}$, según el eje X , que, en este caso, coincide con el módulo del vector, y F a la resultante de las fuerzas moleculares a lo largo de dicha dirección, es decir, perpendiculares a la superficie del émbolo. Teniendo en cuenta que $F = p \times S$ y $S \times dx = dV$, se obtiene:

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int F \times dx = \int p \times S \times dx = \int p \times dV \quad (8.19)$$

Debe subrayarse que **la expresión anterior es válida únicamente para procesos cuasiestáticos o reversibles**. Si en un sistema se produce una expansión no reversible, también se realiza un trabajo que, sin embargo, no se ajusta a una fórmula de este tipo. Ello se debe, desde el punto de vista matemático, a que los valores de las magnitudes termodinámicas deben estar bien definidos en todos los estados intermedios para que la integración sea correcta, y en un proceso irreversible no lo están. El hecho de que el proceso sea cuasiestático implica que la fuerza interna del gas sobre el pistón ha de ser igual y opuesta

a la fuerza externa que realiza el entorno contra el pistón, de modo que la expansión se pueda realizar con toda la lentitud imaginable. La interpretación geométrica del trabajo de un gas en un diagrama presión-volumen se representa en la figura 8.13.

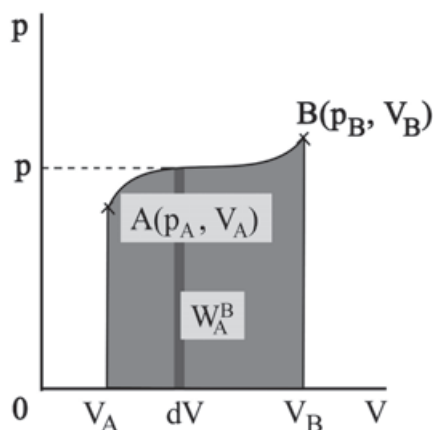


Fig. 8.13. Representación en un diagrama pV del trabajo realizado por un gas en el proceso que va desde el estado A hasta B a lo largo de la curva indicada en la figura. El trabajo es igual al área limitada por la curva y el eje V desde A hasta B, que se ha sombreado.

Supongamos que el gas evoluciona desde el estado A hasta el estado B a lo largo de la trayectoria indicada. Se observa que cada elemento diferencial de trabajo $p \times dV$ se corresponde con la superficie del rectángulo de altura p y anchura dV , como el representado en la figura. Por tanto, la integral desde A hasta B de estos rectángulos es la suma de ellos desde V_A hasta V_B , que es el área comprendida entre la curva que representa la trayectoria del gas y el eje X .

Se adopta la convención de considerar positivo el trabajo cuando aumenta el volumen. En estados de equilibrio o próximos al equilibrio la presión siempre es positiva, de modo que la fórmula anterior da un resultado positivo cuando ΔV es positivo. Por tanto, se considera positivo el trabajo del gas cuando éste realiza un trabajo positivo en el entorno, como, por ejemplo, el levantamiento de un peso.

Es obvio que el gas puede evolucionar desde el estado A hasta el estado B a lo largo de muchas (en realidad, infinitas) trayectorias distintas, que son todas las curvas posibles que van desde A hasta B en el diagrama pV , obteniéndose infinitos valores posibles del valor del trabajo según el proceso realizado. Por lo tanto, **el trabajo realizado por el gas en el proceso experimentado desde el estado A hasta el estado B depende de la trayectoria que describe.**

A continuación, con algunos ejemplos, se expone cómo se calcula el trabajo realizado por un sistema termodinámico en los casos más simples y usuales.

8.5.1 Trabajo a volumen constante

Comencemos comentando que en un proceso a volumen constante el trabajo es cero, ya que no hay expansión ni contracción y, por tanto, no hay interacción mecánica del sistema con ningún agente externo. Esta situación tiene su expresión matemática en la fórmula (8.19), en la que dV es cero y, por tanto, la integral es nula. En la figura 8.14a se puede ver que, geométricamente, esta situación corresponde a un área nula bajo la curva que representa el proceso a volumen constante.

8.5.2 Trabajo a presión constante

El sistema realiza un proceso en el que cambia su volumen a presión p constante. En la figura 8.14b se representa en un diagrama pV este proceso y el valor del trabajo que resulta como el área de un cuadrilátero.

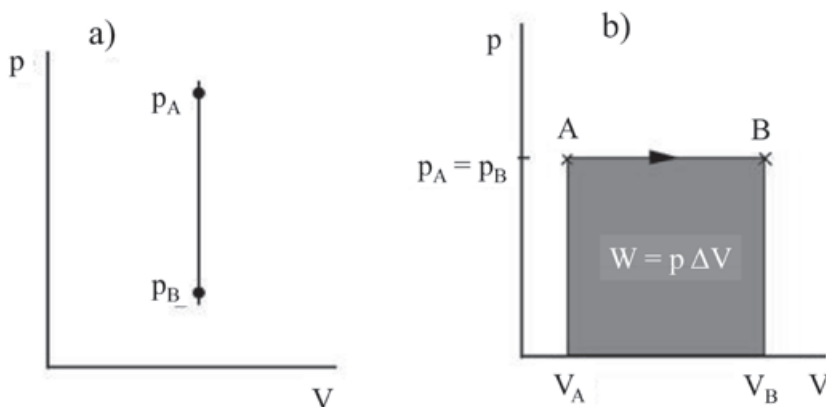


Fig.8.14. a) En un proceso a volumen constante el trabajo es cero, ya que el gas no cambia de volumen. El área bajo la recta que describe el proceso es nula. b) Representación gráfica del trabajo en un proceso isóbaro (a presión constante). La flecha indica el sentido de recorrido de la recta que une el estado A con el estado B. El trabajo es igual al área sombreada, que es igual al valor de la presión a la que transcurre el proceso, multiplicada por el incremento de volumen.

El trabajo puede calcularse con la fórmula general (8.19). La presión es constante y, por tanto, puede sacarse del integrando, con lo que resulta:

$$W_A^B = \int_A^B p \times dV = p \int_A^B dV = p \times (V)_A^B = p \times (V_B - V_A) = p \times \Delta V \quad (8.20)$$

Debe destacarse que esta expresión tiene validez general y puede utilizarse para un gas, un líquido o un sólido, recordando que en el proceso la presión permanece constante. Los líquidos y los sólidos tienen ecuaciones de estado complicadas, de modo que ésta es prácticamente la única situación en que puede calcularse con facilidad el trabajo de expansión de esos sistemas.

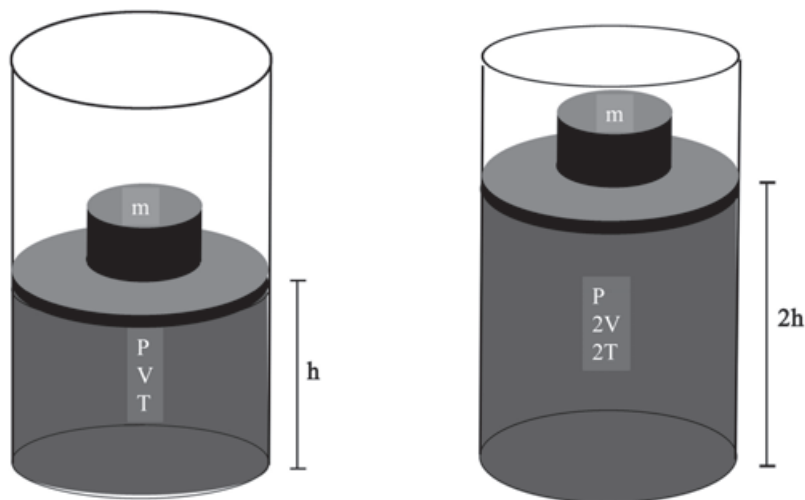


Fig. 8.15. Esquema del comportamiento de un gas ideal al elevarse su temperatura a presión constante (ley de Gay-Lussac). En el gas encerrado en el cilindro de la izquierda, la presión del gas sobre la tapa móvil se equilibra por el peso de la masa m sobre el disco de superficie S , de modo que la presión es igual a mg/S . Al multiplicar por dos el valor de la temperatura absoluta T del gas (cilindro de la derecha), el volumen también se multiplica por dos. En el proceso, la presión interior permanece constante, ya que no cambia la masa m situada sobre la tapa. La presión exterior se supone nula.

Ejemplo. Comprobación de la fórmula del trabajo mecánico de un gas. En la figura 8.15 se representa un esquema del trabajo realizado por un gas, contenido en un cilindro, cuyo volumen se duplica en un proceso en el que la presión permanece constante. Se supone que no existe ninguna presión externa adicional a la que resulta del peso de la masa m sobre la tapa. La presión del gas está equilibrada en la parte superior del cilindro por dicho peso y se supone que la masa de la tapa es despreciable frente a m . La presión ejercida por la masa m es su peso mg dividido por la superficie S de la tapa:

$$p = \frac{mg}{S}$$

Esta presión es igual a la presión del gas, ya que la tapa se mantiene en equilibrio sometida a esas dos presiones. El trabajo realizado por el gas en esta expansión es, de acuerdo con la expresión (8.20),

$$W = p\Delta V = \frac{mg}{S} Sh = mgh$$

ya que el incremento de volumen ΔV del gas en el proceso es la superficie de la tapa multiplicada por la altura h , que avanza la tapa en la expansión.

Se comprueba fácilmente que dicho trabajo coincide con el que realiza la masa m contra el campo gravitatorio, que puede calcularse como el incremento de energía potencial U de dicha masa:

$$W = \Delta U = mgh$$

8.5.3 Trabajo a temperatura constante

Se supone ahora que el sistema realiza un proceso a lo largo del cual la temperatura permanece constante. En la práctica, esto ocurre cuando el sistema está en contacto con otro externo que impone esa constancia de la temperatura. Por ejemplo, cuando un proceso transcurre lentamente en nuestro entorno, el aire atmosférico se encarga de que la temperatura se mantenga igual a la temperatura ambiente. Al agente externo que produce esa constancia de la temperatura se le llama **foco térmico o termostato** (véase la definición en la sección 9.3). Termostatos naturales particularmente eficaces son asimismo el agua del mar, de los ríos o de los lagos.

Para procesos a temperatura constante, llamados isotermos, la ecuación general del trabajo (8.19) no puede integrarse directamente. Se precisa una relación entre las variables de la integral (presión y volumen) y la temperatura. Esa relación es simple para los gases ideales. En efecto, recordando que, en este caso, al despejar la presión de la ecuación de estado (8.7) del gas ideal,

$$p = \frac{nRT}{V}$$

y que la temperatura es constante, se puede escribir:

$$W_A^B = \int_A^B p \times dV = \int_A^B \frac{nRT}{V} \times dV = nRT (\ln V)_A^B = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (8.21)$$

En la figura 8.16 se representan gráficamente el proceso y el valor del trabajo como el área limitada por la curva del proceso y el eje de volúmenes.

Subrayemos nuevamente que esta fórmula sólo es válida para gases ideales.

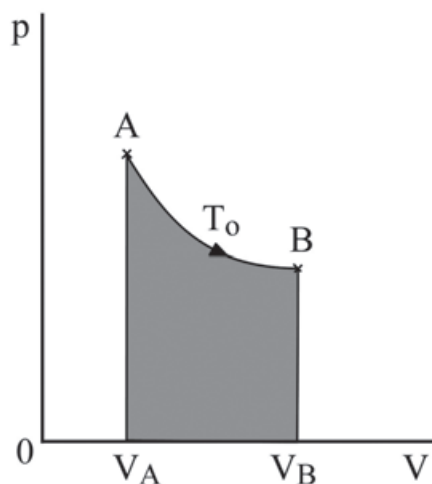


Fig. 8.16. Representación gráfica del trabajo realizado por un gas durante una expansión isoterma, a la temperatura constante T_0 . La flecha indica el sentido de recorrido de la trayectoria isoterma desde el estado A hasta el estado B. El trabajo es igual al área sombreada bajo la curva. La isoterma de un gas ideal es una rama de hipérbola.

Ejemplo. Cálculo del trabajo de expansión realizado por un mol de gas ideal a temperatura ambiente al duplicarse su volumen. El trabajo es:

$$W = nRTL \frac{V_B}{V_A} = 1 \times 8,31 \times 300 \times \ln 2 = 1730 \text{ J}$$

8.6 Intercambios de calor

Definición. Definición de calor. Se acaba de ver que cuando un gas cambia de volumen, realiza un trabajo positivo o negativo, según se trate de una expansión o una compresión, que implica un intercambio de energía con el entorno. Un sistema también puede intercambiar energía con otro sin ninguna variación de su volumen. Llamamos calor a esta otra forma de transferirse la energía de un cuerpo a otro. La **transferencia de calor se produce cuando los dos cuerpos están a distinta temperatura** y, si no hay causas que lo impidan, continúa hasta que se alcanza el equilibrio térmico, es decir, hasta que las temperaturas de ambos cuerpos son iguales. Es importante entender que el concepto de calor sólo tiene sentido durante el proceso de transferencia. Una vez incorporado al cuerpo que lo recibe se convierte en energía interna y es indistinguible del resto de la energía interna del cuerpo en cuestión. La energía interna se define con precisión en el siguiente capítulo, pero de momento es suficiente comprender que el calor es energía en tránsito.

En la vida diaria, y también en la física, el concepto de calor se utiliza frecuentemente con imprecisión. Se habla de contenido calorífico de un cuerpo, cuando debería decirse contenido energético, o de que un cuerpo recibe calor de otro, cuando debería decirse que recibe energía de otro y que la transferencia de energía se produce mediante calor. El hecho de que denominemos como más caliente a un cuerpo a mayor temperatura parece indicar que el cuerpo más caliente tiene más calor, lo que no es cierto. Uno de los objetivos fundamentales de la Termodinámica es precisar el concepto de calor, de modo que su utilización en descripciones físicas o biológicas se ajuste a la realidad. No obstante, de acuerdo con lo antedicho, la imprecisión en la terminología es difícilmente evitable. Por ello, es aún más importante la claridad en el concepto.

Los procesos mediante los cuales se produce la transferencia de calor son tres: **conducción, convección y radiación**. Más adelante (sección 11.4) veremos que, en los seres vivos, un mecanismo de disipación del calor metabólico es la evaporación de agua. En realidad, aunque lo tratemos separadamente debido a sus características especiales, se trata de un caso especial de conducción: la energía metabólica del organismo se transmite por conducción al agua transpirada por la piel y sirve para evaporar el sudor.

8.6.1 La conducción

Cuando dos cuerpos están en contacto directo, a distinta temperatura, la energía se propaga sin transporte de masa, mediante las interacciones moleculares. Por ejemplo, cuando tocamos con la piel un objeto a mayor temperatura que la de nuestro cuerpo, se produce una transferencia de energía en forma de calor desde el objeto a nuestro cuerpo. Lógicamente, si dos partes del mismo cuerpo están a distinta temperatura, también se produce un flujo de calor desde la parte caliente (a mayor temperatura) hacia la parte fría (a menor temperatura). En el caso de un gas, la velocidad de las moléculas es mayor en la zona más caliente que en la más fría, es decir, las moléculas más rápidas tienen mayor energía cinética y, por tanto, el valor medio de esa energía, que es proporcional a la temperatura, es mayor. En los choques entre moléculas, parte de la cantidad de movimiento de las moléculas más rápidas se transfiere a las más lentas. Este es el mecanismo microscópico de la conducción de calor. La conducción de calor por los líquidos y los sólidos también se debe a la diferencia de energía cinética media de las moléculas. El ritmo o velocidad al que se transfiere el calor depende de las propiedades del material por el que se produce la conducción, de la diferencia de

temperatura y de la geometría del material, es decir, la sección y la longitud, si se trata de una varilla. La capacidad de cada material para la transferencia de calor se caracteriza mediante un parámetro denominado conductividad térmica κ .

Supongamos que el calor se transfiere entre dos cuerpos que están a las temperaturas T_1 y T_2 a través de una varilla de sección A y longitud l (figura 8.17). Resulta natural suponer que el flujo de calor es proporcional a la sección de la varilla, ya que el camino de conducción es más amplio. También, que sea proporcional a la diferencia de temperaturas y, finalmente, que sea inversamente proporcional a la longitud de la varilla. Cuanto más largo es el camino, más tiempo tarda en llegar la energía. El coeficiente κ expresa, por tanto, la mayor o menor velocidad de transferencia de calor en un material dado, suponiendo fijas la longitud, la sección y la diferencia de temperatura entre los dos extremos del mismo. El flujo de calor (calor transferido por unidad de tiempo) $Q / \Delta t$ será igual a:

$$\frac{Q}{\Delta t} = \kappa A \frac{\Delta T}{l} \quad (8.22)$$

donde $\Delta T = T_1 - T_2$. El cociente $\Delta T / l$ de la diferencia de temperaturas y la longitud de la varilla se denomina **gradiente de temperaturas** y puede observarse

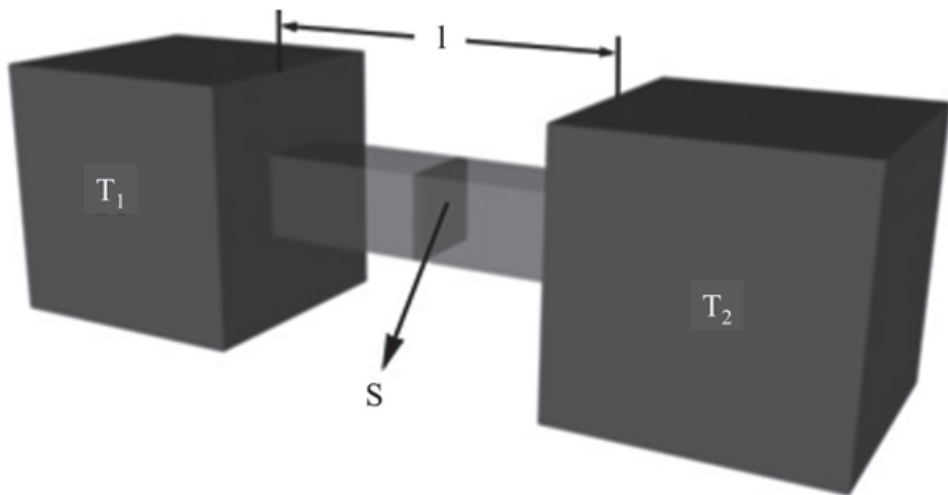


Fig. 8.17. Dos bloques tienen temperaturas distintas T_1 y T_2 , y están unidos por una varilla de longitud l y sección S , con lo que la energía se transmite de un bloque a otro en forma de calor. Este esquema permite definir el coeficiente de conductividad térmica del material de la varilla.

que es “la fuerza impulsora” del flujo de calor, del mismo modo que en un sistema mecánico, el gradiente de la energía potencial (cambiado de signo) es igual a la fuerza que actúa sobre el sistema. Más adelante (sección 12.5) veremos que el gradiente de concentraciones es la fuerza impulsora del flujo de partículas en el fenómeno de la difusión. La fórmula anterior (8.22) fue establecida por Fourier en 1811 y se denomina **ley de Fourier**. De ella obtenemos las unidades del coeficiente de conductividad térmica, que son, en el Sistema Internacional, $J s^{-1} m^{-1} K^{-1}$.

La conductividad térmica de los materiales corrientes varía entre límites muy amplios. Los mejores conductores del calor son los metales, por la misma razón que conducen bien la electricidad. En el interior de los metales algunos electrones están casi libres, con una densidad y una velocidad muy altas, y son los responsables principales del mecanismo de conducción. Entre los metales, algunos, los más nobles, como el oro, la plata, el platino y el cobre, son mucho mejores conductores térmicos y eléctricos que otros, como el hierro o algunas aleaciones como el acero. En los materiales sólidos aislantes la conducción térmica se produce a través de las vibraciones de los átomos alrededor de su posición de equilibrio en la red cristalina y es mucho menos eficaz que en los metales. Entre éstos también las diferencias en conductividad son muy importantes. El aire y, en general, los gases poco densos son muy buenos aislantes térmicos. El principal efecto de la ropa de abrigo, o del vello y las plumas en los animales, es encerrar una capa de aire junto a la piel que proporciona un excelente aislante térmico. Este efecto se aprovecha en las ventanas con doble vidrio para el aislamiento térmico, y también acústico, en las casas. La piel, la grasa y los músculos también son buenos aislantes térmicos, lo cual permite que los órganos vitales mantengan su temperatura, aun en ambientes bastante fríos e incluso en el agua, que es mucho mejor conductora que el aire.

Tabla 8.2. Conductividad térmica de algunos materiales ($J m^{-1} s^{-1} K^{-1}$)	
Cobre	400
Acero	80
Vidrio	0,8
Agua	0,6
Músculo/grasa	0,2
Madera	0,08
Aire	0,024
Vello	0,02

Ejemplo. En una caseta de madera, de $3 \times 4 \text{ m}^2$ de superficie y 2 m de altura, las paredes y el techo tienen un espesor de 10 cm. Cuando la temperatura interior es de 25°C y la exterior de 5°C , ¿cuánta energía en forma de calor se pierde por segundo?

En primer lugar, se calcula la superficie total que contribuye a la conducción. El techo tiene una superficie de $3 \times 4 \text{ m}^2$, hay dos paredes de superficie $2 \times 4 \text{ m}^2$ y otras dos paredes de superficie $2 \times 3 \text{ m}^2$. En total, $12 + 16 + 12 = 40 \text{ m}^2$. Aplicando directamente la fórmula (8.22) con los datos geométricos anteriores y la conductividad térmica de la madera (tabla 8.2), obtenemos:

$$\frac{Q}{\Delta t} = 0,08 \times 40 \frac{(25 - 5)}{0,10} = 640 \text{ W}$$

No es necesario pasar los grados centígrados a Kelvin, porque en la fórmula aparece la diferencia de temperaturas, que es igual en las dos escalas. El resultado puede compararse con la potencia de una pequeña estufa casera de 2.000 W y se obtiene la conclusión de que con esa estufa es suficiente para calentar la caseta del ejemplo. La pérdida real es algo menor, porque la temperatura de la cara interior de la madera siempre será algo inferior a la de la habitación y la temperatura de la cara exterior siempre será algo mayor que la temperatura del aire exterior. En cualquier caso, en un cálculo más riguroso habría que tener en cuenta, además, las pérdidas por convección, a través de grietas y por debajo de la puerta, y por radiación.

8.6.2 La convección

Es la transmisión de energía térmica mediante el movimiento de fluidos provocado por la fuente de calor (o de frío). En un caso simple, supongamos una habitación con un radiador o una estufa en el suelo. El radiador comienza calentando, por conducción, el aire a su alrededor. Este aire, al aumentar su temperatura, se hace menos denso y, por tanto, más ligero y se eleva, desplazando al aire más frío del techo, que fluye hacia abajo, entrando en contacto más próximo con la fuente de calor. Además, el aire caliente que está arriba comunica energía al techo, que está más frío, haciéndose más denso y con tendencia a caer, lo cual coopera en todo el proceso. De este modo se establece una corriente continua de aire más caliente que sube hacia el techo, transportando energía del radiador a la parte alta de la habitación, y de aire más frío que baja hacia el radiador. Es la corriente de convección, que continúa fluyendo hasta que el techo se encuentra a la misma temperatura que el radiador. En el caso más frecuente, en que hay pérdidas de calor hacia el exterior por el techo o las paredes, la corriente de convección no se detiene. Debe subrayarse que la

llamada convección es un proceso mixto de conducción y de movimientos de fluido, por lo que su descripción física es muy compleja. De lo dicho se deduce que *la transmisión de calor es más eficiente cuando hay corrientes de convección* que cuando no las hay. En el ejemplo anterior, podríamos situar el radiador en el techo de la habitación y calentarla por conducción simple a través del aire, ya que en este caso no aparecen corrientes convectivas, pero el proceso sería mucho más lento y menos eficiente. El comportamiento completamente distinto de este fenómeno según se sitúe el radiador en el suelo o en el techo indica claramente que la fuerza motriz de las corrientes convectivas es el campo gravitatorio. En las dos vertientes de este ejemplo también hay una contribución a la transmisión de calor por radiación, pero su descripción se deja para el siguiente apartado. En el caso de un refrigerador, el foco frío debe situarse en la parte alta de la cámara para favorecer el enfriamiento por convección.

La convección es, por tanto, la transferencia de calor mediante el movimiento de un fluido en el campo gravitatorio, provocado por diferencias de temperatura que generan diferencias de densidad. La convección puede ser también forzada, por causas naturales como la acción del viento o de las corrientes marinas, o artificiales, como en los dispositivos calefactores o refrigeradores que llevan incorporado algún tipo de ventilador para hacer la convección más intensa.

En la figura 8.18 se representan las corrientes de convección del aire en una habitación con radiador y en un líquido calentado por una llama.

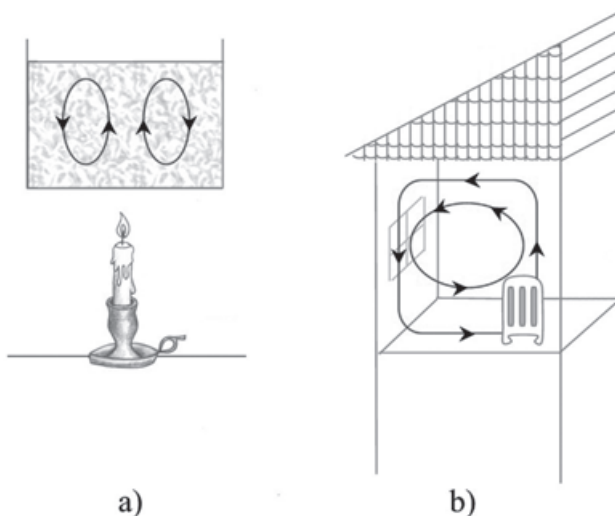


Fig. 8.18. La convección es una de las formas de transmisión de calor. Las diferencias de densidad y, por tanto, de peso, de un fluido, provocadas por las diferencias de temperatura crean un flujo de fluido que contribuye a la conducción del calor.

(a) Corrientes de convección en un líquido calentado por una llama. (b) Corrientes de convección en una habitación calentada por un radiador.

A pesar de la dificultad de fundamentar teóricamente el fenómeno de la convección, puede describirse aproximadamente el flujo convectivo de calor mediante la siguiente fórmula empírica:

$$\frac{Q}{\Delta t} = q A \Delta T \quad (8.23)$$

en la que el primer miembro representa el flujo de calor por unidad de tiempo, A , la superficie del foco térmico y ΔT , la diferencia de temperatura entre el foco y el ambiente más lejano, que en nuestro primer ejemplo sería la diferencia de temperatura entre el radiador y el techo. El coeficiente de convección q depende de muchos factores y sólo puede determinarse experimentalmente o por analogía con situaciones similares.

Observación. La convección juega un papel fundamental en *la dinámica de las grandes masas de agua oceánicas*. Las aguas próximas a los polos de la Tierra, enfriadas hasta temperaturas muy próximas a los 0°C , descienden al fondo de los océanos y se desplazan hacia el ecuador, donde las temperaturas son más benignas. Además, en su recorrido, encuentran con frecuencia zonas de calentamiento geotérmico, que disminuyen su densidad y las impulsan hacia arriba y hacia los polos, para sustituir el hueco que han dejado las aguas más frías. Este mecanismo es el que produce corrientes marinas cálidas, que bañan algunas zonas subárticas como Escandinavia, por ejemplo. Las corrientes marinas constituyen un factor esencial en la homogeneización de la temperatura de los océanos.

Observación. El efecto del viento sobre la sensación de frío. En climas fríos la temperatura que perciben los seres vivos depende muy fuertemente de la velocidad del viento, lo que puede considerarse un efecto convectivo alimentado externamente. En ausencia de viento se forma alrededor de los seres vivos una capa de aire más caliente que mitiga los rigores de la temperatura ambiente, disminuyendo el enfriamiento por conducción. El viento elimina esa capa protectora en proporción a su velocidad, disminuyendo rápidamente la temperatura efectiva que experimenta ese organismo. La **temperatura efectiva** se define como aquella que debe tener el entorno para que, en condiciones de viento nulo, dé lugar a una pérdida de calor igual a la que se produce con la temperatura y el viento realmente existentes.

Por ejemplo, una persona en un lugar con una temperatura exterior de -30°C sin viento, que es relativamente soportable si está bien abrigada, con una ligera velocidad del viento de 20 km/h percibe una temperatura efectiva de -45°C , que comienza a ser peligrosa, y con una velocidad del viento moderada de 40 km/h , percibe una temperatura efectiva de -60°C , que en poco tiempo puede resultar

mortal. Este efecto debe ser muy tenido en cuenta por los esquidores, ya que en el descenso ellos crean su propio viento, debido a su movimiento relativo al aire.

Ejemplo. Calculemos las *pérdidas de calor por convección de una persona* en un caso concreto. Supongamos que la persona está desnuda en una habitación a 26 °C y que la temperatura media de su piel es 32 °C. La superficie de piel de una persona de 1,70 m de altura es aproximadamente 1,5 m². Se ha determinado experimentalmente que en este caso el coeficiente q vale 7 Wm⁻² K⁻¹.

De la fórmula (8.23) anterior se obtiene:

$$\frac{Q}{\Delta t} = 7 \times 1,5 \times (32 - 26) = 63 \text{ W}$$

Más adelante, al estudiar el balance energético típico de una persona (sección 9.6), se comprobará que este valor del calor perdido por convección es muy significativo.

8.6.3 La radiación

Todos los cuerpos emiten radiación electromagnética cuya intensidad y características dependen de su temperatura. La emisión de esta radiación supone pérdida de energía interna. Por otra parte, se gana energía cuando se absorbe la radiación emitida por otros cuerpos del entorno. El balance total de estas pérdidas y ganancias depende de las temperaturas de unos y otros cuerpos. Por tanto, equivale a un intercambio calorífico y recibe el nombre de *transmisión por radiación*. Las ondas electromagnéticas se estudian con más detalle más adelante e incluyen, entre otras, la radiación infrarroja, la luz visible, la ultravioleta y los rayos X, y se distinguen por su longitud de onda, en orden decreciente en la anterior enumeración. Son capaces de propagarse por el vacío, de modo que toda la energía que nos llega del Sol lo hace en forma de radiación. Los cuerpos la emiten en varias longitudes de onda, con una distribución que depende de su temperatura. Por ejemplo, un trozo de hierro a 800 °C parece rojo porque, aunque la mayor parte de la radiación emitida a esta temperatura corresponde a la longitud de onda del infrarrojo, emite también con una intensidad apreciable en la franja roja del espectro visible. Las estrellas más calientes con la superficie a más de 10.000 K tienen un tono azulado y las más frías, con la superficie a unos 2.000 K, aspecto rojizo. La superficie de nuestro Sol está a 6.000 K, aproximadamente, por lo que presenta un aspecto entre amarillo y anaranjado. El interior del Sol y de las estrellas, donde se produce la fusión nuclear, está a temperaturas mucho

mayores, de varios millones de grados, pero la radiación sólo nos llega desde su superficie.

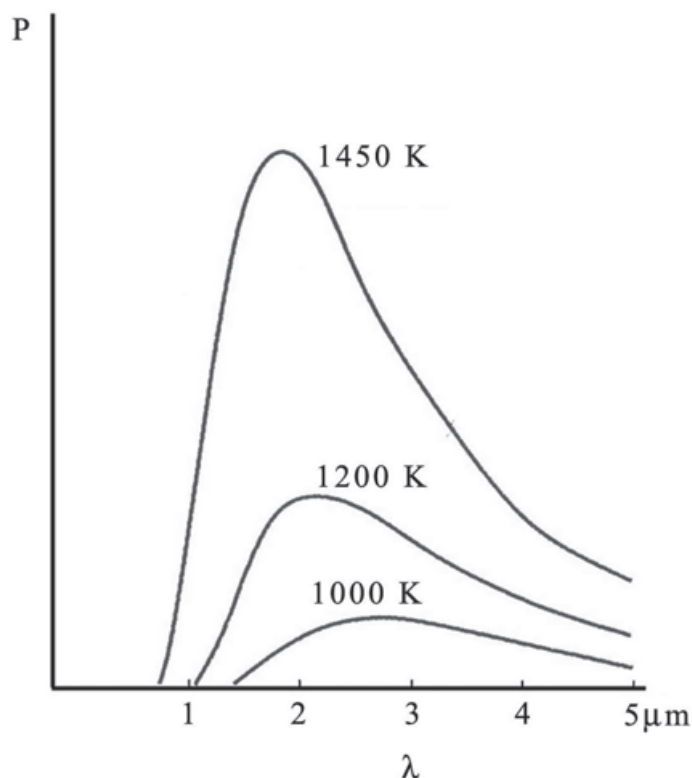


Fig. 8.19. Potencia P radiada por un cuerpo negro en función de la longitud de onda λ de la radiación, a tres temperaturas distintas. Obsérvese que la potencia total radiada aumenta sensiblemente con la temperatura (ley de Stefan-Boltzmann), mientras que la longitud de onda máxima λ_{max} de la radiación correspondiente a una temperatura determinada disminuye con ésta (ley del desplazamiento de Wien).

En la figura 8.19 se representa la potencia radiada por un cuerpo a distintas temperaturas. Cada punto de una curva indica la potencia radiada a esa temperatura en la correspondiente longitud de onda. La potencia total es la integral de la curva y, por tanto, el área entre cada curva y el eje de abscisas. Se observa que el área de la curva aumenta rápidamente al aumentar la temperatura. Este comportamiento se describe mediante la ley de Stefan-Boltzmann. La potencia radiada por una superficie de área A a la temperatura absoluta T o, lo que es lo mismo, el flujo de calor emitido por unidad de tiempo, es proporcional a la emisividad e , al área S y a la cuarta potencia de la temperatura absoluta:

$$\frac{Q}{\Delta t} = e S \sigma T^4 \quad (8.24)$$

La **emisividad** e representa una propiedad característica de cada superficie. Puede tomar cualquier valor desde 0 hasta 1. Las superficies reflectantes tienen emisividades muy bajas y las superficies oscuras y rugosas muy altas. Se denomina *cuerpo negro* a un cuerpo ideal cuya emisividad sea máxima, es decir, igual a 1. La superficie del carbón vegetal se aproxima mucho al cuerpo negro ideal. La constante de proporcionalidad se designa con la letra σ y es una constante universal denominada constante de Stefan, que es igual a:

$$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$$

De la ley de Stefan-Boltzmann debe resaltarse que, al ser el calor radiado proporcional a la cuarta potencia de la temperatura, el crecimiento es muy rápido cuando aumenta aquella. Por ejemplo, un cuerpo a 1.000 K (727 °C) radia dieciséis veces más energía que el mismo cuerpo a 500 K (227 °C).

La ley que describe la absorción de radiación por un cuerpo es la misma ley de Stefan-Boltzmann, pero sustituyendo la temperatura del cuerpo por la del entorno y la emisividad por la absorbancia. Sin embargo, la emisividad y la absorbancia son iguales para una superficie determinada. En efecto, si dejamos un cuerpo dentro de un recipiente, al cabo de cierto tiempo la temperatura del cuerpo y del recipiente son iguales, lo que indica que la cantidad de radiación que emite el cuerpo y la que absorbe son iguales. En consecuencia, el coeficiente de absorción y de emisión han de ser iguales. Por tanto, las superficies oscuras rugosas son buenos absorbentes de radiación y las superficies claras y pulidas son malas. Es decir, tienen propiedades iguales para la absorción y para la emisión.

Supongamos que un cuerpo está a la temperatura T_c rodeado de paredes a una temperatura T_p distinta de la anterior. El cuerpo absorbe radiación proporcionalmente a su superficie procedente de las paredes y emite radiación, debido a su propia temperatura. Como los coeficientes de absorción y emisión son iguales, y el área es la misma, el balance de flujo de calor neto será:

$$\frac{Q}{\Delta t} = e A \sigma (T_p^4 - T_c^4)$$

Cuando la diferencia de temperaturas es pequeña, frente a las temperaturas del problema, la fórmula anterior se puede simplificar hallando la diferencial de la fórmula de Stefan-Boltzmann (8.24):

$$\frac{Q}{\Delta t} = 4 e A \sigma T^3 \Delta T \quad (8.25)$$

siendo T el valor medio de ambas temperaturas y ΔT la diferencia de temperaturas, y con la aproximación $dT \simeq \Delta T$.

Las superficies de los materiales pueden tener distintas absorbancias (y, por tanto, distintas emisividades) para distintas longitudes de onda de la radiación. Un buen ejemplo es la piel humana. Para la luz visible, la absorbancia en la piel clara es 0,65, y en la piel más oscura 0,82. Sin embargo, para el infrarrojo, la absorbancia es la misma y muy próxima a 1.

En la figura 8.19 puede observarse también que el máximo de cada curva, que indica con qué longitud de onda $\lambda_{\max}$ la potencia emitida es máxima, se desplaza al aumentar la temperatura T a longitudes de onda más cortas. La ley del desplazamiento de Wien describe este comportamiento:

$$\lambda_{\max} = \frac{B}{T} \quad (8.26)$$

donde B es una constante que vale $2,898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$.

Ejemplo. Calculemos las *pérdidas por radiación de una persona*, en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior, es decir, desnuda y en un entorno a 26°C . Podemos considerar que la emisividad e es igual a uno, ya que, a la temperatura ambiente, tanto la radiación emitida por las paredes como la emitida por el cuerpo es predominantemente infrarroja. Utilizamos la expresión (8.25) para pequeñas diferencias de temperatura, por lo que hay que calcular, en primer lugar, la temperatura media en grados Kelvin. La temperatura de las paredes es $T_p = 273 + 26 = 299 \text{ K}$ y la del cuerpo $T_c = 273 + 32 = 350 \text{ K}$. La diferencia de temperatura será $\Delta T = -6 \text{ K}$ y la temperatura media:

$$T = \frac{299 + 305}{2} = 302 \text{ K}$$

Con la fórmula (8.29), se obtiene:

$$\frac{Q}{\Delta t} = -4 \times \sigma \times 1,5 \times (302)^3 \times 6 = -56 \text{ W}$$

Nótese que el valor de las pérdidas de energía de una persona por radiación en estas circunstancias es muy parecido al de las pérdidas por convección.

Ejemplo. Calculemos las longitudes de onda dominantes de la radiación solar y del cuerpo humano mediante la expresión (8.26). La temperatura media de la superficie del Sol es 5.800 K.

$$\lambda_{\max} = \frac{B}{5.800} = 5,0 \times 10^{-7} \text{ m}$$

longitud de onda que está situada en el centro del espectro visible (véase el espectro de ondas electromagnéticas en el capítulo 22).

La temperatura del cuerpo humano es 310 K, por lo que

$$\lambda_{\max} = \frac{B}{310} = 9,3 \times 10^{-6} \text{ m}$$

situada en el infrarrojo.

Observación. La **termografía** es una técnica de diagnóstico en medicina que permite detectar tumores próximos a la piel mediante la pequeña diferencia de temperatura, de algunas décimas de grado, que produce el tumor en la piel. Se trata de una fotografía de una parte del cuerpo obtenida sobre una placa muy sensible a las longitudes de onda del infrarrojo, que es la radiación que emite el cuerpo humano, y por tanto de una fotografía de las temperaturas de las distintas zonas de la piel.

Esta técnica se ha extendido últimamente a las microondas, permitiendo detectar tumores más profundos, ya que los tejidos corporales son más transparentes a las microondas que al infrarrojo. Son técnicas no agresivas, ya que se detecta la radiación emitida naturalmente, sin intervenir ninguna sonda externa.

8.6.4 El efecto invernadero

Una de las consecuencias importantes de la propiedad de la emisión de ondas electromagnéticas expresada por la ley de Wien (ecuación 8.26) es el efecto invernadero. La luz solar está compuesta predominantemente por longitudes de onda de luz visible, tal como se ha calculado en el ejemplo anterior. En un invernadero de plantas, la luz del Sol atraviesa fácilmente el vidrio o plástico del techo y calienta las plantas y objetos del interior. Estos objetos, al estar a una temperatura de unos 30 °C, emiten radiación con

longitud de onda correspondiente al infrarrojo, que atraviesa esos materiales con mayor dificultad. Como la energía que entra es mayor que la que sale, el invernadero se calienta. Además, al estar cerrado, se evitan las pérdidas de calor por convección. Cuando el techo del invernadero ha alcanzado una temperatura considerable, su emisión calorífica hacia afuera compensa a la que viene del Sol, se establece el equilibrio térmico y la temperatura no varía.

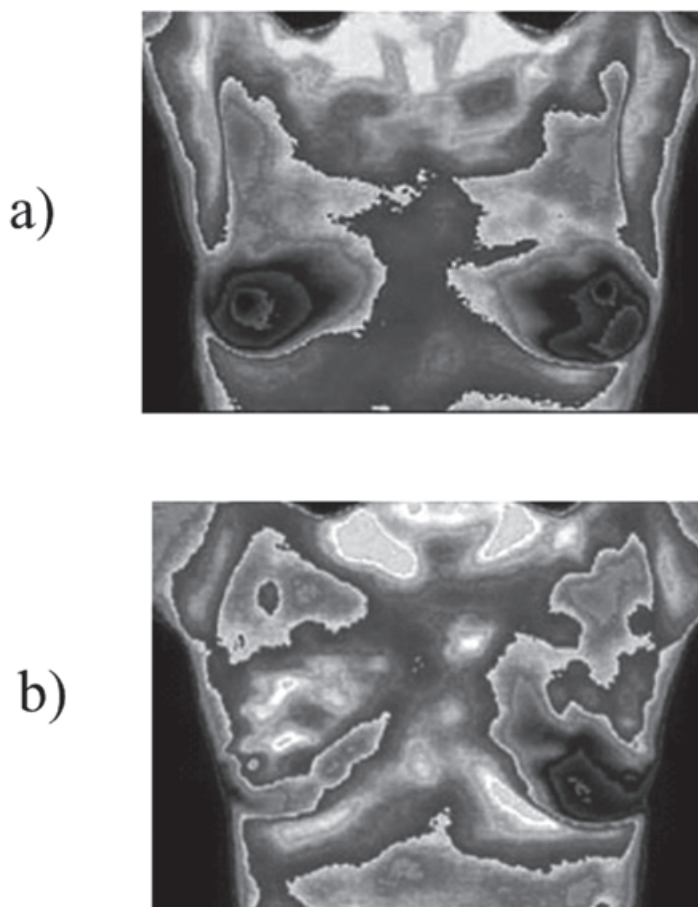


Fig. 8.20. La técnica de la termografía aplicada al diagnóstico de cáncer de mama. (a) Termografía de un pecho sano. (b) La escala de grises muestra que la mama de la izquierda está a mayor temperatura que la de la derecha, lo cual delata la existencia de un tumor. (Adaptadas de International Academy of Clinical Thermology, 2003).

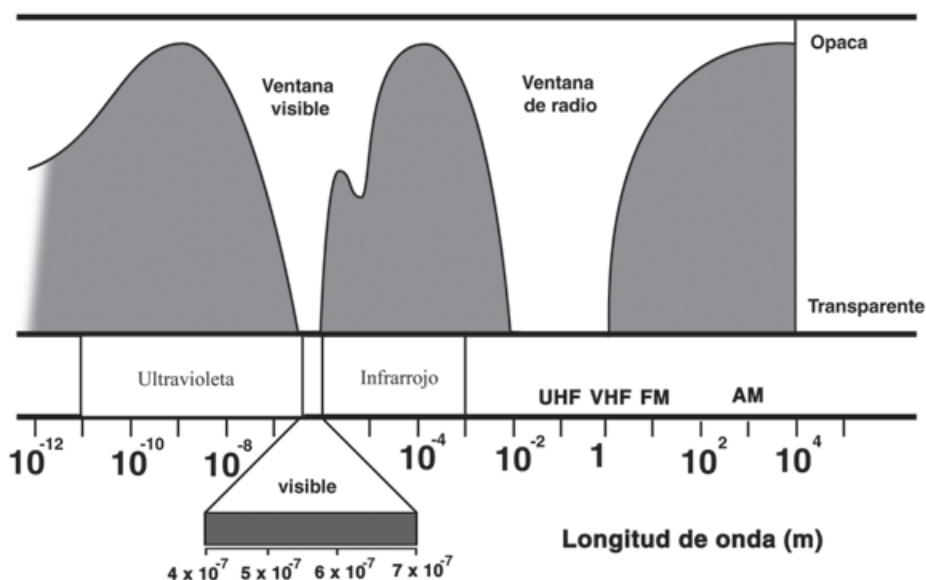


Fig. 8.21. Representación de la transparencia de la atmósfera terrestre a las distintas frecuencias del espectro electromagnético. La escala de ordenadas (lineal) va de cero (transparente) a uno (opaca). La escala de abscisas (logarítmica) recorre el rango accesible del espectro. La región del visible se presenta también ampliada. Nótese que la atmósfera es muy opaca a la radiación, salvo en dos zonas, llamadas ventanas, situadas en el espectro visible y en las ondas de radio de alta frecuencia.

La Tierra es un gigantesco invernadero en el que la atmósfera desempeña el papel del techo de vidrio. La atmósfera es muy transparente a la luz visible, pero es bastante opaca a la radiación infrarroja, gracias sobre todo a dos gases presentes en ella en concentraciones muy pequeñas: el vapor de agua y el dióxido de carbono. En la figura 8.21 se representa la transparencia de la atmósfera terrestre a las distintas frecuencias del espectro electromagnético. Gracias a esta circunstancia, la temperatura sobre la superficie de la Tierra es mucho más benigna de lo que sería sin atmósfera. El incremento de temperatura promedio que se produce es de unos 30 grados Kelvin. Es decir, sin el efecto invernadero la temperatura media de la Tierra sería 30 K más baja. Como consecuencia, entre muchas otras, prácticamente todas las aguas estarían congeladas. Así se explica también que, en igualdad de condiciones, las noches estrelladas sean más frías que cuando hay nubes. De noche, la radiación que nos llega del espacio exterior es prácticamente nula, mientras que la Tierra continúa emitiendo en el infrarrojo, igual que de día. Si esta radiación procedente de la Tierra es atrapada por las nubes, la superficie terrestre se enfría menos que si puede escapar libremente hacia el espacio, cuando no hay nubes.

En la actualidad es motivo de gran preocupación el efecto que pueda tener la gran cantidad de anhídrido carbónico (CO_2) que se está vertiendo a la atmósfera, procedente de la combustión de materiales orgánicos fosilizados. La magnitud de estos vertidos puede intensificar el efecto invernadero terrestre y dar lugar a un calentamiento ulterior de su superficie, que podría acarrear perturbaciones climáticas de graves consecuencias.

8.7 Ejercicios propuestos

Ejercicio 8.1 *Las paredes de una bombona de oxígeno soportan una presión máxima de 160 atm. ¿Cuál es el volumen mínimo que ha de tener una de estas bombonas para contener 6,4 kg de gas oxígeno a una temperatura de 20 °C?*

Sol.: 30 l

Ejercicio 8.2 *Para comprimir oxígeno desde la presión atmosférica hasta 160 atmósferas se utiliza una máquina denominada compresor. ¿Qué trabajo ha realizado el compresor para llenar la bombona del problema anterior, a una temperatura constante de 20 °C?*

Sol.: $2,48 \times 10^6 \text{ J}$

Ejercicio 8.3 *En un recipiente de 20 l de capacidad hay 4 g de hidrógeno a 27 °C de temperatura. ¿Cuál es la presión en el recipiente?*

Sol.: $2,5 \times 10^5 \text{ Pa}$

Ejercicio 8.4 *Un cilindro de oxígeno, de los que se utilizan en los hospitales, tiene un volumen de 50 l y en su interior hay 12,8 kg de oxígeno gaseoso. ¿Cuál es la presión en el interior del cilindro a una temperatura de 20 °C?*

Sol.: 193 atm

Ejercicio 8.5 *Un aula tiene una superficie de 200 m² y una altura de 5 m. La presión del aire es de 0,99 atm y la temperatura 17 °C. ¿Cuál es la masa de aire que contiene el aula? (Tómese el valor medio del peso molecular del aire como 29 g/mol).*

Sol.: 1.200 kg

Ejercicio 8.6 *Calcular la densidad del nitrógeno a la presión de 1,00 atm y a una temperatura de 27 °C.*

Sol.: 1,13 kg/m³

Ejercicio 8.7 Las hojas de eucalipto contienen un compuesto oloroso denominado eucaliptol. Una muestra de vapor de eucaliptol a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiene una densidad de $0,400\text{ g/l}$, a una presión de $0,0789\text{ atm}$. ¿Cuál es su peso molecular?

Sol.: $0,193\text{ kg/mol}$ equivalente a 193 uma

Ejercicio 8.8 ¿Cuántas veces más pesa el aire que llena un local en invierno ($7\text{ }^{\circ}\text{C}$) que el que lo llena en verano ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$) a la misma presión?

Sol.: 1,1 veces

Ejercicio 8.9 En un recipiente de $10,0\text{ l}$ de volumen hay $1,00\text{ mol}$ de nitrógeno y $3,00\text{ mol}$ de hidrógeno a una temperatura de 298 K . ¿Cuál es la presión total, en atmósferas, de la mezcla de gases, suponiendo que cada uno de ellos se comporta como un gas ideal?

Sol.: $9,78\text{ atm}$

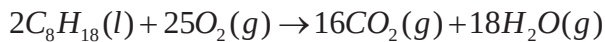
Ejercicio 8.10 La presión del aire dentro de una botella bien cerrada es 1 atm , a una temperatura de $7\text{ }^{\circ}\text{C}$. La botella se calienta y el tapón sale despedido cuando la presión en el interior es de $1,3\text{ atm}$. ¿A qué temperatura se ha calentado la botella?

Sol.: $91\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ejercicio 8.11 Un globo con aire al nivel del mar, con una presión de 1 atm , a una temperatura de $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiene un volumen de $2,20\text{ m}^3$. ¿Cuál es el volumen del globo a una altura de 10.000 m en la atmósfera, donde la temperatura es $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la presión es $0,30\text{ atm}$?

Sol.: $5,45\text{ m}^3$

Ejercicio 8.12 Calcular el trabajo de expansión debido a la combustión de 2 moles de octano a una temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a una presión de una atmósfera, que se mantienen constantes en el proceso. En la siguiente expresión, l indica estado líquido y g estado gaseoso.



Sol.: $W = 20\text{ kJ}$

Ejercicio 8.13 La composición del aire seco al nivel del mar es, expresada en porcentaje de masa, aproximadamente: 75,52 de nitrógeno, 23,15 de oxígeno, 1,28 de argón y 0,046 de dióxido de carbono. ¿Cuáles son las presiones parciales de estos gases en una montaña en la que la presión total del aire es $0,900\text{ atm}$?

Sol.: 0,703; 0,189; 0,0084; 0,00027 atm

Ejercicio 8.14 Una habitación se calienta con una estufa de 4.000 W de potencia. La temperatura exterior es igual a 3 °C. Las pérdidas de calor de la habitación se producen a través del vidrio de una ventana de 3 m² de superficie y 1 cm de espesor. ¿Qué temperatura alcanza la habitación? (Tómese el valor de la conductividad térmica del vidrio de la tabla 8.2).

Sol.: 19 °C.

Ejercicio 8.15 La temperatura media de la superficie del Sol es 5.800 K. Un cataclismo cósmico provoca que esa temperatura disminuya a la mitad. ¿En qué medida cambiaría la potencia calorífica que recibe la Tierra?

Sol.: Recibiría un 6,2 % de la energía que recibe ahora.

8.8 Referencias

Alfonseca, Manuel: *1.000 Grandes Científicos*. Espasa Calpe, 1996

Atkins, P.W.: *Physical Chemistry*. Oxford Univ. Press, 2000

Bullock, T.H. y Diecke, F. P.: Properties of an infrared detector. *J. Physiol.* 134 (1956)

Eckert, R.; Randall, D.; Burggren, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998

Ladd Prosser, P. *Enviromental and Metabolic Animal Physiology*. Wiley-Liss, 1991

Landau, L.D. *Curso de Física General*, Mir, 1984

Mathews, C.K.; van Holde; K.E. y Ahern, K.G. *Bioquímica*. Addison-Wesley, 2002

Patton, H.D.; Fuchs, A.F.; Hille, B.; Scher, A.M. y Steiner, R. *Textbook of Physiology*. Saunders, 1989

Savéliev, I.V. *Curso de Física General*. Mir, 1989

Zamora Carranza, Manuel. *Un estudio de los sistemas termodinámicos*. Eds. Univ. de Sevilla, 1998

Zemansky, M.W. y Dittman, R.H. *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, 1981

<http://www.iact-org.org/patients/breastthermography/breast-therm-guidelines.html>

Capítulo 9. El primer principio: balance energético de los seres vivos

9.1 Energía interna, funciones de estado y ecuaciones de estado

Llamamos energía interna de un sistema a la energía total que posee, sin considerar la energía cinética del cuerpo como un todo, ni la energía potencial que pueda tener, debida a un campo exterior de fuerzas. Por ejemplo, al estimar la energía interna de un gas encerrado en un recipiente, que se mueve con cierta velocidad sobre la superficie terrestre, se excluye la energía cinética de traslación y la energía potencial gravitatoria del gas y del recipiente. Representaremos la energía interna mediante la letra E .

Se trata de una magnitud extensiva: si se divide un sistema homogéneo por la mitad, la energía interna de cada parte es la mitad de la inicial. La energía interna tiene, obviamente, dimensiones de energía, de modo que su unidad en el SI es el julio.

En los casos más simples que estamos considerando, los gases ideales, la energía interna es la suma de las energías cinéticas de las moléculas del sistema. Como la energía cinética es proporcional a la temperatura, en estos sistemas la energía interna sólo depende de la temperatura.

Cuando va aumentando la presión de un gas y la distancia media entre las moléculas se aproxima a su tamaño, empieza a ser relevante la energía de interacción entre ellas, como una contribución importante a la energía interna. Ésta depende, entonces, de la temperatura, además de del volumen que ocupa el sistema. Esto es lo que ocurre con los gases densos, los líquidos y los sólidos. Esta situación se considera, para los gases densos, en el capítulo 11, “Transiciones de fase”.

La energía interna es una función de estado. Esto quiere decir que, si el sistema se encuentra en un estado determinado por un valor dado de sus parámetros macroscópicos, su energía interna tiene cierto valor fijo. Equivale a decir que la variación de la energía interna entre dos estados sólo depende del estado inicial y del estado final y no depende del proceso o trayectoria que se ha recorrido entre los dos estados. En Termodinámica no debe entenderse la trayectoria como una curva en el espacio de posiciones, sino como una curva en el espacio de los parámetros macroscópicos que se han considerado variables independientes, como, por ejemplo, la presión y el volumen. El hecho de que la energía interna de un sistema sea una función de estado implica, asimismo, que no depende de la historia de los procesos que haya experimentado anteriormente.

Ni el calor ni el trabajo son funciones de estado, sino que su valor depende de la trayectoria recorrida entre dos estados determinados. Es evidente, por otra parte, que las magnitudes que describen el estado del sistema, tales como el volumen, la presión o la temperatura, son funciones de estado.

Las funciones de estado no son todas independientes entre sí. Existen, por tanto, ecuaciones que relacionan unas funciones con otras, que se denominan **ecuaciones de estado**. Un ejemplo es la ecuación del gas ideal, estudiada en el capítulo anterior. Existen ecuaciones térmicas de estado, que relacionan la temperatura con la presión y el volumen, y ecuaciones calóricas de estado, que relacionan la energía interna con la temperatura y el volumen. La denominada usualmente ecuación del gas ideal (8.7) es su ecuación térmica de estado. Más adelante veremos su ecuación calórica de estado.

Los sistemas más complejos que el gas ideal también tienen una ecuación de estado que relaciona las magnitudes que los describen, pero en algunos casos pueden llegar a ser muy complicadas.

Observación. La energía interna de los seres vivos. *La energía interna de un ser vivo también es una función de estado. Además de en la energía cinética de las moléculas del organismo, directamente proporcional a su temperatura, la energía interna de un ser vivo se almacena en forma de energía de los enlaces moleculares. Esta última forma de energía se denomina energía química, y en el nivel molecular es energía eléctrica, inducida por las disposiciones relativas de iones y electrones. Se trata, por tanto, de otra forma de energía potencial. La energía interna del ser vivo está disponible para su transformación en trabajo mecánico y en otras formas de energía potencial, como, por ejemplo, los gradientes iónicos*

de las membranas, así como en calor, todo ello necesario para el mantenimiento de las funciones vitales. El hecho de que la energía interna de un ser vivo sea una función de estado nos permite comprender mejor sus intercambios energéticos.

En el diagrama pV de la figura 9.1 se representan dos posibles procesos de un sistema para ir desde el estado inicial A hasta un mismo estado final B. La variación de energía interna ΔE es la misma para los dos procesos, porque es igual a la energía interna del estado B menos la del estado A, que es igual en ambos casos por ser la energía interna una función del estado del sistema.

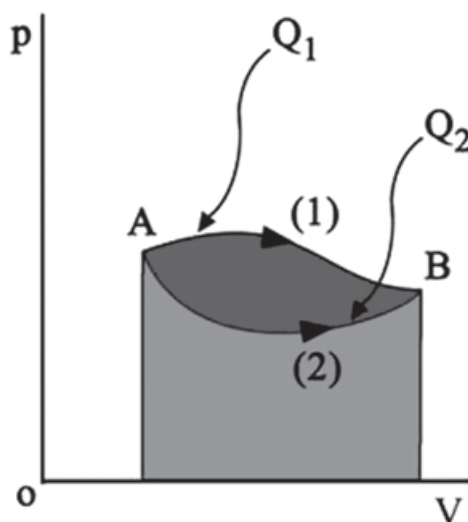


Fig. 9.1. Se representan en un diagrama pV dos procesos posibles (denominados 1 y 2) a través de los cuales un sistema puede pasar del estado A al estado B. La variación de energía interna E es la misma en ambos, ya que $\Delta E = E(B) - E(A)$ sólo depende del estado final B y del estado inicial A. El trabajo es igual al área comprendida entre la curva que describe cada proceso y el eje de abscisas ($p = 0$). Nótese que dicha área es mayor cuando el sistema describe la curva (1) que cuando describe la curva (2). El calor Q transferido al sistema desde el entorno, que se representa simbólicamente mediante flechas curvadas, será también mayor cuando el sistema evoluciona según (1) que cuando lo hace según (2).

Sin embargo, el trabajo realizado en ambos procesos es distinto. En la figura 9.1 puede observarse que este trabajo es igual al área comprendida entre cada una de las trayectorias y el eje de abscisas, y se ve que, efectivamente, es distinto para cada proceso.

En cada uno de estos procesos se produce una transferencia de calor, que depende de la trayectoria que sigue el sistema. Las transferencias de calor no pueden representarse gráficamente con sencillez, como ocurre con el trabajo, que es el área comprendida entre la curva que describe el proceso y el eje de abscisas. Por ello, se indican simbólicamente con una flecha ondulada.

9.2 El primer principio de la Termodinámica

El primer principio de la Termodinámica establece **la conservación de la energía** cuando en un sistema se produce una transformación acompañada de un intercambio de calor con el entorno.

Para formular matemáticamente el primer principio es necesario adoptar un criterio para el signo de la transferencia de calor y para el del trabajo. En Termodinámica es usual considerar positivo el calor que se transfiere al sistema desde el entorno, y también positivo el trabajo que realiza el sistema sobre el agente externo. Este convenio de signos, que adopta un criterio opuesto para el calor que para el trabajo, se denomina convenio “egoísta” y su justificación podrá apreciarse más adelante, con el estudio de las máquinas térmicas (sección 10.5). El trabajo mecánico de un sistema termodinámico se expresa mediante la fórmula (8.19). En un proceso infinitesimal tendremos:

$$\delta W = p dV \quad (9.1)$$

Obsérvese que el trabajo es positivo cuando el volumen del sistema aumenta (expansión) y negativo cuando el volumen disminuye (compresión), ya que la presión siempre es una magnitud positiva en un estado de equilibrio. El trabajo positivo implica que el sistema está realizando un trabajo de expansión contra un sistema externo o, lo que es lo mismo, aumentando la energía del entorno.

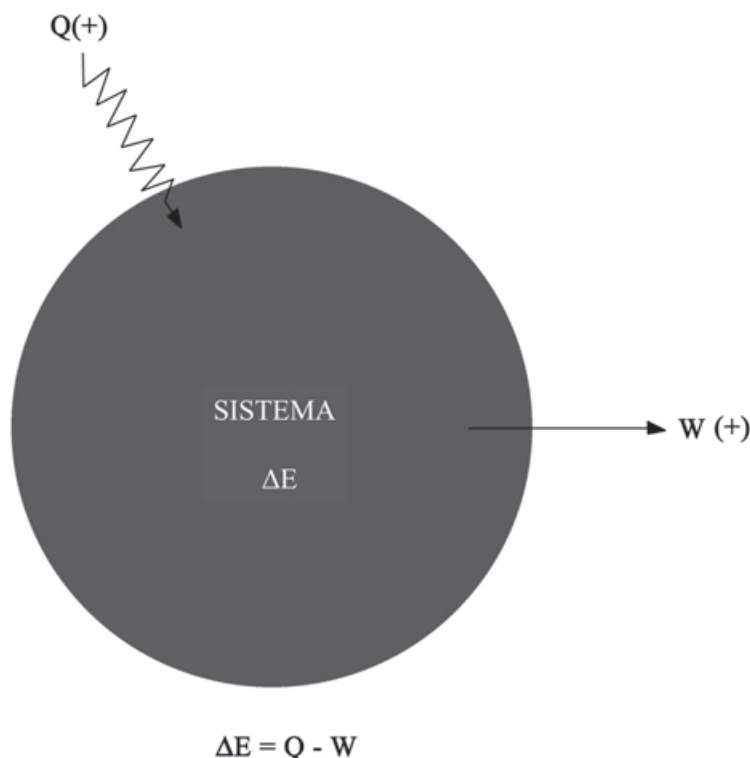


Fig. 9.2. Esquema del convenio de signos empleado en este texto en la Termodinámica. Se considera positivo el calor comunicado desde el entorno al sistema que estudiamos, mientras que el trabajo es positivo cuando lo realiza el sistema contra el exterior. Nótese que el criterio para el calor es opuesto al del trabajo.

Una vez adoptado este criterio (figura 9.2), el primer principio se formula así: **el incremento de energía interna ΔE de un sistema, debido a un proceso termodinámico, es igual al calor Q transferido al sistema desde el entorno menos el trabajo W realizado por el sistema contra un agente externo** (por ejemplo, levantando un peso):

$$\Delta E = Q - W \quad (9.2)$$

Para un proceso infinitesimal esta igualdad se escribe:

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - p \times dV \quad (9.3)$$

La letra δ que describe el calor y el trabajo infinitesimal en lugar de la d de diferencial sirve para recordar que estas magnitudes dependen de la trayectoria recorrida y que no son una función del estado del sistema, como es la energía interna. Para la energía interna se utiliza el símbolo d de diferencial, como es habitual.

En la ecuación anterior se ha supuesto que todo el trabajo realizado por el sistema es trabajo de expansión. Esta hipótesis se mantiene a lo largo de este capítulo, pero, en el siguiente, con el estudio del segundo principio de la Termodinámica, se generalizará este enunciado a algunos casos en los que el sistema realiza algún otro tipo de trabajo, como, por ejemplo, el aporte de energía para reacciones químicas. De hecho, en los organismos vivos, el primer principio se aplica con frecuencia a situaciones en las que el aporte de energía al sistema también procede de la liberada por reacciones químicas.

Examinemos los dos procesos estudiados en la sección anterior (figura 9.1) a la luz del primer principio. El incremento de energía interna es el mismo, ya que parten del mismo estado inicial y terminan en el mismo estado final. Ello implica que el calor transferido menos el trabajo realizado también es el mismo en los dos procesos.

Nótese que un sistema no almacena calor, sino energía interna. Tampoco almacena trabajo. La energía interna de un sistema puede cambiar mediante transferencias de calor (positivas o negativas) o mediante la realización de un trabajo (positivo o negativo). Es decir, que el calor y el trabajo sólo se distinguen por el tipo de interacción del sistema con su entorno durante el proceso. En la vida cotidiana se utilizan con frecuencia las palabras calor o energía calorífica incorrectamente, como si la naturaleza del calor fuese distinta de la que expresa el primer principio de la Termodinámica, como si los cuerpos pudiesen almacenar calor o como si la transferencia de calor fuese el único procedimiento para cambiar la temperatura de un cuerpo. En las observaciones siguientes se señala el origen histórico de estas ideas incorrectas.

Cuando estudiemos las consecuencias del segundo principio de la Termodinámica (sección 10.5), veremos que sí existe una diferencia entre el trabajo y el calor transferido, pero esta diferencia no contradice lo anterior, sino que se refiere a la capacidad de una y otra forma de energía de producir trabajo aprovechable.

Definición. La caloría. *Se trata de una antigua unidad de energía anterior a la comprensión de la equivalencia entre calor transferido y energía mecánica. Se definió como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un gramo de agua pura desde 14,5 °C hasta 15,5 °C. Esta definición tan precisa se debe a que el calor específico del agua varía ligeramente con la temperatura. En la actualidad la caloría va cayendo en desuso y se recomienda la utilización del julio para todas las formas de energía. En lugar de una unidad, hoy consideramos la caloría como una medida de la energía necesaria para elevar la temperatura del agua pura: 1 caloría por gramo por grado. Su equivalencia en julios se indica en la tabla 5.1.*

Observación. La energía interna de un gas ideal. La energía interna de un gas ideal depende únicamente de la temperatura del gas. En general, la energía interna de un sistema, gaseoso, líquido o sólido, depende de todas las magnitudes macroscópicas que caracterizan el estado del sistema. Por ejemplo, en el caso de otros sistemas simples, la energía interna depende de la temperatura y del volumen que ocupa el sistema o, alternativamente, de la temperatura y la presión.

Sin embargo, el hecho de que en un gas ideal la energía interna sólo depende de la temperatura se deriva de considerar la estructura microscópica de este sistema, formado por moléculas cuya energía de interacción es despreciable frente a su energía cinética. Matemáticamente, esta propiedad se expresa mediante la ecuación:

$$E = E(T) \quad (9.4)$$

9.3 Consecuencias del primer principio de la Termodinámica

9.3.1 Expansión isoterma de un gas ideal

En la sección 8.5 se ha calculado el trabajo realizado por la expansión isoterma de un gas ideal. Vamos a examinar ahora las consecuencias que se derivan del primer principio de la Termodinámica para ese proceso. Hay que precisar que para que un sistema se expanda isotérmicamente, ha de estar en contacto con un foco a temperatura constante.

Definición. Foco o baño térmico. En los razonamientos termodinámicos se utiliza con frecuencia el concepto de foco térmico. Por definición, un foco es un sistema que puede intercambiar calor con otro, pero manteniendo una temperatura constante. Ello implica que la temperatura del foco no cambia al recibir o transferir energía en forma de calor. Cuando se estudia un sistema en el que se produce un proceso isoterma, supondremos que está intercambiando calor con un foco, gracias al cual mantiene constante su temperatura.

En la práctica, un sistema desempeña el papel de foco térmico si es muy grande con respecto al que se estudia. Por ejemplo, un proceso que se produce gradualmente en un tubo de ensayo no altera la temperatura del laboratorio. En este caso el aire del laboratorio hace de foco térmico y el proceso se produce a una temperatura constante, que es la del laboratorio. Asimismo, los procesos que se producen en el interior del cuerpo de un mamífero o ave, por ejemplo las reacciones químicas del metabolismo, son procesos a temperatura constante, ya que el cuerpo hace de foco térmico.

En la figura 9.3 se representa gráficamente un ejemplo de compresión isoterma de un gas ideal. Es más sencillo analizar la compresión antes que la expansión. Un cilindro con un émbolo móvil se encuentra sumergido en un foco térmico a la temperatura T_0 constante. El foco térmico es un gran recipiente con agua y las paredes del cilindro son de un material que conduce muy bien el calor, por ejemplo, de cobre. Inicialmente, el gas que ocupa el cilindro está en equilibrio a la temperatura T_0 , ocupa un volumen V_1 , y su presión es p_1 . La presión exterior sobre el cilindro es la suma de la presión atmosférica p_0 y de la que ejerce el peso de la masa m sobre la tapa del cilindro, de área S . Ambas presiones, la interior y la exterior, son iguales en el equilibrio, de modo que se verifica:

$$p_1 = p_0 + \frac{mg}{S}$$

A continuación se colocan sucesivamente sobre la tapa pequeñas bolitas de masa Δm . Cada vez que se coloca una bolita, la presión sobre el gas aumenta en una cantidad Δp y el volumen disminuye en la cantidad ΔV , disminuyendo la altura del cilindro en la cantidad Δh . En este proceso, la tapa con la masa y la bolita realizan un trabajo sobre el gas δW , que es

$$\delta W = (p_1 + \Delta p)\Delta V = (p_1 + \Delta p)S\Delta h$$

Para el gas este trabajo es negativo, por tratarse de una compresión (ΔV para el gas). Durante este proceso, la temperatura del gas permanece constante, obligada a ello por el baño térmico que rodea al cilindro. Al tratarse de un gas ideal, en el que la energía interna sólo depende de la temperatura, la variación de energía interna en este proceso es nula. Por tanto, de acuerdo con el primer principio de la Termodinámica, el trabajo negativo realizado es igual al calor positivo cedido por el gas al foco térmico, según el convenio de signos adoptado.

$$\Delta E = 0 \Rightarrow Q = W \quad (9.5)$$

Repitiendo el proceso con unas cuantas bolitas se llega al estado final, en el que el volumen es V_2 y la presión es p_2 . En el estado final la temperatura es la misma que al principio y, por tanto, la energía interna también. El resultado neto del proceso es que se ha realizado un trabajo externo W sobre el gas y toda la energía correspondiente a este trabajo ha sido transferida por el gas en forma de calor al foco térmico. La experiencia se realiza con bolitas de masa pequeña comparada con m , para que el proceso sea cuasiestático.

Ahora es fácil comprender que la expansión isoterma es el proceso inverso, en el que las bolitas se van quitando de la tapa una a una. En este caso, el gas absorbe calor del baño térmico y lo convierte en el trabajo necesario para levantar la tapa.

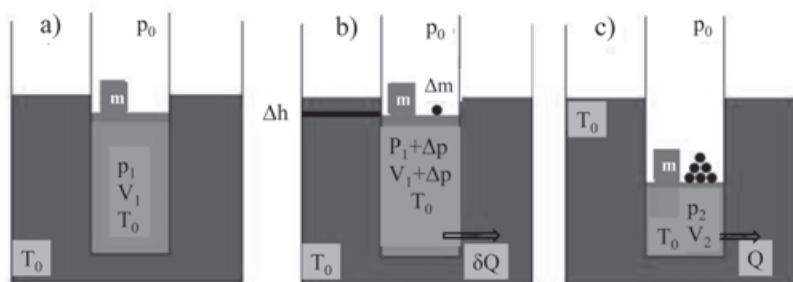


Fig. 9.3. Ejemplo de compresión isoterma de un gas. En la figura se representan sucesivamente los estados inicial, intermedio y final de un gas encerrado en un recipiente, que se comprime añadiendo lentamente pequeñas bolitas de masa Δm . El foco térmico es un baño de líquido a temperatura constante T_0 , que rodea al recipiente, asegurando que durante todo el proceso la temperatura permanece constante. Cada vez que se añade una bolita a la tapa, el gas cede una cantidad de calor δQ al baño térmico. Al finalizar el proceso, el gas ha cedido una cantidad total de calor igual a Q .

Debe subrayarse este resultado porque contradice las nociones más corrientes acerca de la relación entre calor y temperatura, nociones que son incorrectas. En este caso vemos que en un proceso simple **el sistema recibe calor del foco, pero su temperatura permanece constante**. Todo el calor recibido se transforma en energía mecánica de expansión. Más adelante estudiaremos el proceso complementario, denominado adiabático, en el que un sistema evoluciona sin intercambiar calor, pero su temperatura cambia. Estas ideas incorrectas acerca de la relación entre calor y temperatura proceden del desconocimiento del primer principio de la Termodinámica, que nos indica que la energía interna de un sistema puede variar mediante la realización de un trabajo o mediante un intercambio de calor indistintamente, dependiendo del tipo de proceso.

9.3.2 Procesos cíclicos

Se denomina procesos cíclicos a aquellos que comienzan en un estado del sistema y terminan en el mismo estado.

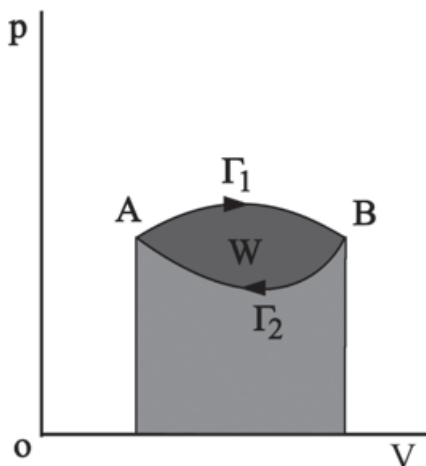


Fig. 9.4. Representación en un diagrama pV de un proceso cíclico. El sistema va desde el estado A hasta el estado B por la trayectoria superior Γ_1 y vuelve desde B hasta el mismo estado inicial A por la trayectoria inferior Γ_2 , distinta de Γ_1 . El trabajo W neto realizado por el sistema sobre el entorno (positivo en este caso) es igual al área limitada por ambas trayectorias.

En un proceso cíclico la energía interna del sistema es la misma al principio y al final, por ser esta magnitud una función de estado y, por tanto, su incremento es nulo. En el proceso representado en la figura 9.4 puede estimarse gráficamente el trabajo realizado, que es igual al área limitada por la trayectoria superior Γ_1 para ir desde A hasta B más el área limitada por la trayectoria inferior Γ_2 para ir desde B hasta A. Esta última área tiene signo negativo, porque se trata de una compresión. Por tanto, el trabajo neto W_A^A realizado en el ciclo es igual al área limitada por la trayectoria total del ciclo. Matemáticamente, puede expresarse como:

$$W_A^A = \int_A^A p \times dV = \int_{A, \Gamma_1}^B p \times dV + \int_{B, \Gamma_2}^A p \times dV = \int_{A, \Gamma_1}^B p \times dV - \int_{A, \Gamma_2}^B p \times dV$$

donde las integrales deben calcularse a lo largo de la trayectoria indicada. En el ejemplo numérico siguiente se aclara esta idea.

Una vez estimado el trabajo, podemos aplicar el primer principio. Como el incremento de energía interna es nulo, el trabajo realizado por el sistema es igual al calor transferido al mismo. Puede observarse que en los procesos cíclicos la conservación de la energía adquiere una expresión muy simple. Matemáticamente puede escribirse así:

$$\Delta E = Q - W = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = W \quad (9.6)$$

En resumen, en un proceso cíclico, como el representado en la figura 9.4, el sistema realiza un trabajo mecánico positivo W sobre el entorno, para lo que requiere que dicho entorno ceda una cantidad igual de energía Q positiva en forma de calor al sistema. Tras completarse el proceso, el sistema ha vuelto a su estado inicial, por lo que su energía interna es la misma que al principio.

Ejemplo. Procesos cíclicos en un ser vivo. Un ejemplo, aunque muy complejo, de proceso cíclico es el que puede tener lugar en un ser vivo. Puede suponerse, por ejemplo, que una persona al levantarse de la cama por la mañana en dos días consecutivos está en el mismo estado termodinámico, con los mismos valores de la magnitudes que describen su estado, es decir, con el mismo peso, temperatura, reservas de grasa, composición de sus tejidos, etc. En ese intervalo de tiempo la persona se ha alimentado, obteniendo energía del entorno, y ha realizado una serie de funciones vitales que implican la realización de trabajo mecánico e intercambios de calor con el entorno. De acuerdo con la hipótesis de que su estado termodinámico es el mismo ambas mañanas, puede asegurarse que su energía interna es la misma en las dos situaciones. De ello y del primer principio de la Termodinámica se deduce que la energía adquirida mediante los nutrientes entre esos dos momentos se ha utilizado íntegramente en la realización de trabajo mecánico y en calor transferido al entorno.

No obstante, si el ser vivo al que nos referimos se encuentra en una etapa de desarrollo o crecimiento, como en el caso de un niño, su energía interna irá aumentando cada día ($\Delta E > 0$), como corresponde a su aumento de masa.

Ejemplo. Un sistema recorre el ciclo representado en la figura 9.4. Al ir desde A hasta B mediante el proceso Γ_1 absorbe 7.000 J de calor del entorno. Cuando recorre el proceso Γ_2 desde B hasta A cede 5.000 J de calor al entorno. ¿Cuál es el trabajo neto realizado sobre el entorno en un ciclo?

De acuerdo con el convenio de signos, el calor absorbido por el sistema es positivo y el calor cedido es negativo, de modo que la transferencia neta de calor en el ciclo es:

$$Q = 7.000 - 5.000 = 2.000 \text{ J}$$

Dado que se trata de un ciclo, la variación de energía interna es nula y, por tanto, el trabajo neto realizado sobre el entorno es igual a la cantidad neta de calor transferida desde el entorno al sistema, que mediante el proceso se convierte íntegramente en trabajo mecánico:

$$W = Q = 2.000 \text{ J}$$

9.3.3 Capacidades caloríficas y ley de Mayer

Cuando un sistema recibe cierta cantidad de calor, puede variar su temperatura. Esta circunstancia se caracteriza mediante una magnitud que se denomina capacidad calorífica, que es el cociente $Q/\Delta T$ entre el calor recibido y el incremento de temperatura del sistema. Debe, ahora, tenerse en cuenta que, de acuerdo con lo visto en la formulación del primer principio de la Termodinámica, la cantidad de calor Q depende del proceso que realiza el sistema, mientras que el incremento de temperatura sólo depende del estado inicial y del estado final, ya que la temperatura es una función de estado. Por tanto, la capacidad calorífica no es una magnitud única, sino que depende del proceso que ha efectuado el sistema al aumentar de temperatura. Examinaremos aquí las capacidades caloríficas más útiles, que son las correspondientes a los procesos a volumen constante y a presión constante.

Definición. Capacidad calorífica, calor específico y calor molar. La capacidad calorífica de un sistema, en un proceso en el que se produce una transferencia de calor al mismo, es el cociente del calor transferido y el incremento de temperatura. En general, la capacidad calorífica C de una sustancia es una magnitud que depende de su temperatura. Por ello, se define con precisión mediante el cociente de la transferencia infinitesimal de calor δQ y el incremento infinitesimal de temperatura dT en el proceso correspondiente:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (9.7)$$

Las dimensiones de la capacidad calorífica son de energía dividida por temperatura y las unidades en el Sistema Internacional serán $J \cdot K^{-1}$. Por razones históricas es frecuente la utilización de $cal \cdot K^{-1}$, pero en la actualidad se desaconseja su uso.

La capacidad calorífica es una magnitud extensiva. La energía necesaria para incrementar la temperatura de un sistema en cierta cantidad se duplica si se duplica la masa del sistema. Por ello, es más conveniente la utilización de magnitudes intensivas, que suelen representarse mediante una c minúscula. En la práctica se emplean la capacidad calorífica por unidad de masa, denominada *calor específico*, cuyas unidades en el SI son $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$, y la capacidad calorífica por mol, denominada *calor molar*, cuyas unidades en el SI son $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

La capacidad calorífica a volumen constante C_v es, de acuerdo con lo anterior, $(\delta Q/dT)_v$. Veamos ahora lo que nos dice el primer principio de la Termodinámica sobre esta magnitud. Escribimos la ecuación del primer principio para un proceso infinitesimal (9.3), despejando δQ :

$$\delta Q = dE + pdV$$

Para un proceso a volumen constante, pdV es igual a cero. Dividiendo por el incremento diferencial de temperatura dT , se obtiene:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \quad (9.8)$$

Para obtener el resultado final, se ha tenido en cuenta que la derivada de V con respecto a T es nula cuando V es constante. El resultado obtenido es válido para cualquier sistema, en el que, en general, la energía interna depende tanto de la temperatura como del volumen. Sin embargo, ya hemos visto que una importante propiedad de los gases ideales es que su energía interna sólo depende de la temperatura. Por ello, en la última expresión no tiene sentido particularizar la derivada a V constante. Así, en los gases ideales,

$$C_v = \frac{dE}{dT} \quad (9.9)$$

De esta ecuación se deduce que **en un gas ideal la capacidad calorífica a volumen constante sólo depende de la temperatura.**

Veamos ahora la capacidad calorífica a presión constante C_p , que puede escribirse como:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE}{dT} \right)_p + \left(\frac{pdV}{dT} \right)_p \quad (9.10)$$

Esta expresión es especialmente simple si se particulariza para los **gases ideales**. En ese caso, el primer sumando del último miembro es igual a $\frac{dE}{dT}$, que es C_v , ya que E sólo depende de la temperatura T , y no de la presión p . Para el segundo sumando tenemos en cuenta que en un gas ideal, $pV = nRT$ y, por tanto, diferenciando con la condición de p constante:

$$d(pV) = pdV = nRdT$$

de donde

$$C_p = C_v + \left(\frac{nRdT}{dT} \right)_p = C_v + nR \quad (9.11)$$

Esta expresión se denomina **relación de Mayer** y, como veremos, es muy útil a la hora de analizar las capacidades caloríficas de los gases ideales. Ya se había visto que en un gas ideal C_v sólo depende de la temperatura del gas. De

la ecuación anterior se deduce que **la capacidad calorífica a presión constante de un gas ideal también depende únicamente de la temperatura del gas**, ya que n y R son constantes.

Si en lugar de capacidades caloríficas se utilizan calores molares, dividiendo por el número de moles n , la ecuación de Mayer queda en la forma:

$$c_p - c_v = R \quad (9.12)$$

El hecho de que la capacidad calorífica a presión constante sea siempre mayor que la capacidad calorífica a volumen constante es fácil de entender. A volumen constante, el calor se utiliza sólo para aumentar la energía interna del gas, que es proporcional a su temperatura. A presión constante, al calentar el gas, éste se dilata, de modo que el calor transferido desde el entorno se utiliza para elevar la energía interna, en la misma magnitud que en el caso anterior y, además, en realizar un trabajo de expansión. Por tanto, el calor transferido ha de ser mayor.

Anteriormente hemos visto que la capacidad calorífica del agua es una caloría, o 4,18 J por gramo y por grado. En realidad, este valor es el de la capacidad calorífica a presión constante, ya que esta magnitud se mide con el agua en un recipiente abierto a la presión atmosférica. Sin embargo, en los líquidos y los sólidos, la diferencia entre ambas capacidades caloríficas es muy pequeña, debido a que el sistema se dilata muy poco con el cambio de temperatura, y el trabajo de expansión asociado a este proceso es minúsculo. Para los cálculos ordinarios pueden tomarse como iguales.

9.4 Capacidades caloríficas de los gases ideales

En la sección anterior se ha constatado que las capacidades caloríficas de los gases ideales sólo dependen de la temperatura. Para obtener más información cuantitativa sobre la capacidad calorífica de un gas ideal, hay que contemplar su estructura microscópica. En particular, veremos que en los gases monoatómicos, las capacidades caloríficas son constantes, lo cual es un caso particular de dependencia con la temperatura. En el caso de los gases diatómicos, la capacidad calorífica toma valores constantes, pero sólo en determinados rangos de temperatura. Para gases formados por moléculas más complejas, como el agua, el etanol o el benceno, la dependencia de las capacidades caloríficas con la temperatura se manifiesta más visiblemente.

9.4.1 Gases ideales monoatómicos

Comencemos estudiando la capacidad calorífica de un gas ideal monoatómico, como, por ejemplo, el helio y el resto de los gases nobles, o muchos

metales evaporados, como el sodio de las lámparas halógenas. En este caso la energía interna E del gas viene dada exclusivamente por la suma de las energías cinéticas medias de sus moléculas.

En la mecánica estadística clásica se enuncia el **teorema de equipartición de la energía**, que establece que en un sistema de partículas a temperatura T la energía cinética media puede calcularse atribuyendo a cada **grado de libertad** de las partículas una energía media de $1/2 k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann (véase la sección 8.2). Por grado de libertad se entiende cada una de las coordenadas independientes que son necesarias para fijar la posición y orientación de una partícula.

El movimiento de traslación de las moléculas del gas da lugar a la energía cinética de traslación, que puede escribirse como:

$$E_c = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle$$

donde las magnitudes entre $\langle \rangle$ son valores medios (véase el capítulo 12).

Puede, por tanto, considerarse que la contribución de cada componente de la velocidad a la energía cinética es una contribución independiente. De modo que el movimiento de traslación implica tres grados de libertad y según el teorema de equipartición, su contribución a la energía interna por molécula será $3 \cdot \frac{1}{2} k_B T$.

Para N moléculas tendremos:

$$E = N \langle E_c \rangle = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = N 3 \frac{1}{2} k_B T = n N_A 3 \frac{1}{2} k_B T = n \frac{3}{2} RT$$

donde n es el número de moles de gas, N_A , el número de Avogadro y R la constante de los gases.

Esta ecuación, que relaciona la energía interna con la temperatura, se denomina *ecuación calórica de estado*.

Sustituyendo la energía interna E obtenida anteriormente en la ecuación (9.8) de la capacidad calorífica a volumen constante C_v y derivando, resulta:

$$C_v = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} nR \quad (9.13)$$

Obsérvese que, puesto que la energía interna del gas ideal no depende del volumen, la capacidad calorífica se obtiene como una derivada ordinaria.

Si dividimos por el número de moles, obtenemos el **calor molar a volumen constante**, que resulta:

$$c_v = \frac{3}{2} R \quad (9.14)$$

Ahora podemos obtener el calor molar a presión constante, mediante la relación (9.12) de Mayer:

$$c_p = c_v + R = \frac{5}{2} R$$

Se denomina **coeficiente adiabático** γ al cociente de la capacidad calorífica a presión constante y la capacidad calorífica a volumen constante y, obviamente, es igual al cociente de los calores molares o calores específicos correspondientes:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} \quad (9.15)$$

Es evidente que se trata de una magnitud adimensional. El nombre de constante adiabática se debe a su utilización en el cálculo de propiedades de los procesos adiabáticos o procesos sin intercambio de calor, que se explican más adelante.

La constante adiabática de los gases ideales monoatómicos se obtiene del cálculo anterior, y resulta:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} \quad (9.16)$$

9.4.2 Gases ideales diatómicos y sólidos

En los gases ideales diatómicos, tales como el H_2 , el O_2 , el CO o el N_2 , las moléculas, además de poseer movimiento de traslación, pueden vibrar y rotar (figura 9.5). Con ello aparecen nuevas contribuciones a la energía y, por tanto, a las capacidades caloríficas, que pueden calcularse como en el caso anterior. En la tabla 9.1 se resumen los valores correspondientes de estas magnitudes y del coeficiente adiabático. Debe notarse que a temperatura ambiente únicamente están excitadas las rotaciones, mientras que las vibraciones suelen influir en las moléculas más corrientes a temperaturas de centenares de grados.

Tabla 9.1 Calores molares de gases y sólidos			
	$\frac{C_v}{n}$	$\frac{C_p}{n}$	γ
Gas monoatómico	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
Gas diatómico (con rotaciones)	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$
Gas diatómico (con rotaciones y vibraciones)	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	$\frac{9}{7}$
Sólido (ν = número de átomos por molécula)	$\nu \cdot 3R$	$\approx \frac{C_v}{n}$	

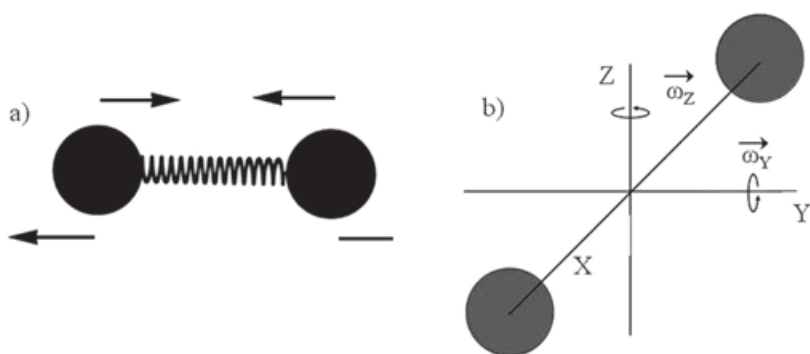


Fig. 9.5. a) Esquema del movimiento de vibración de una molécula diatómica. Los dos átomos que constituyen la molécula oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio como si estuviesen unidos por un muelle. En realidad, el papel del muelle lo desempeñan las fuerzas de interacción molecular. b) Esquema de los movimientos de rotación de una molécula diatómica. La molécula puede girar alrededor del eje Y con velocidad angular ω_y y alrededor del eje Z con velocidad angular ω_z . No existe movimiento de rotación alrededor del eje X, que une los dos átomos.

En los sólidos cristalinos los átomos están confinados formando una red periódica y su único movimiento es el de vibración alrededor de sus posiciones de equilibrio (véanse la fig 9.6 y el capítulo 16). La contribución a la capacidad calorífica, denominada ley de Dulong y Petit, se relaciona también en la tabla 9.1. El número de átomos por molécula ν aparece en la expresión, debido a que todos los átomos vibran, y no las moléculas como un todo. En los sólidos los calores molares a volumen constante y a presión constante son prácticamente iguales.

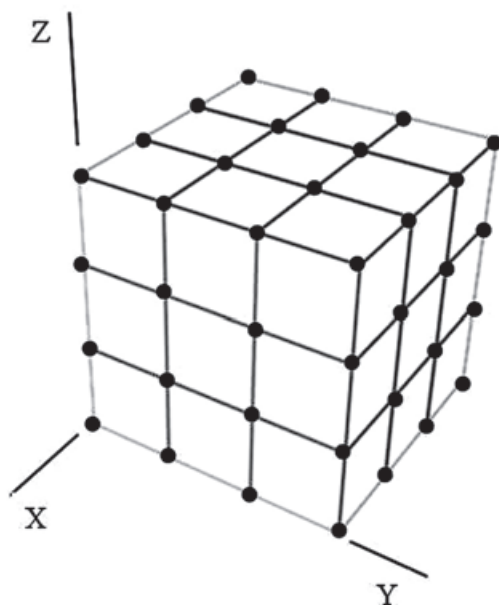


Fig. 9.6. Red cristalina de átomos representados en sus posiciones de equilibrio. Cada uno de ellos puede vibrar en las direcciones X, Y y Z.

Ejemplo. Cálculo de los calores específicos del Cu, ClNa y hielo, según la ley de Dulong y Petit.

Los pesos moleculares se obtienen de la tabla periódica (Apéndice D) y son, respectivamente, 63,5 g/mol, 58,5 g/mol y 18 g/mol. En el caso del cobre, monoatómico, se obtiene:

$$c_{Cu} = \frac{3 R}{P_m} = \frac{3 \times 8,31}{63,5} \approx 0,39 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

En los otros dos casos debe tenerse en cuenta que se trata de sólidos moleculares, de dos átomos en el cloruro sódico y tres en el hielo:

$$c_{ClNa} = \frac{\nu 3 R}{P_m} = \frac{6 \times 8,31}{58,5} \approx 0,85 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$c_{H_2O} = \frac{\nu 3 R}{P_m} = \frac{9 \times 8,31}{18} \approx 4,15 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Nótese el elevado valor del calor específico del hielo, en relación con los otros dos.

9.5 Procesos adiabáticos

Una vez establecido el primer principio de la Termodinámica, podemos estudiar los procesos adiabáticos, que son los que se realizan sin intercambio de calor de un sistema con el entorno. Podemos imaginar que el sistema posee un aislamiento térmico que le impide dicho intercambio de calor. Por ejemplo, sería adiabática la expansión o compresión de un gas encerrado en un recipiente con paredes de un material aislante frente a los flujos de calor, como el poliestireno. La comprensión de los procesos adiabáticos es esencial para la Termodinámica.

Escribiendo la ecuación del primer principio en forma diferencial:

$$dE = \delta Q - pdV$$

y haciendo $\delta Q = 0$ resulta que en los procesos adiabáticos cuasiestáticos:

$$dE + pdV = 0 \quad (9.17)$$

Para obtener la variación finita de los parámetros macroscópicos a partir de esta expresión diferencial tenemos que conocer la ecuación de estado del sistema, que relaciona las tres variables que aparecen en la ecuación. Vamos a hacerlo para el caso de un gas ideal. Sustituyendo en la expresión anterior la ecuación calórica (9.13) y la ecuación térmica (8.7), resulta:

$$C_v dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

y, dividiendo ambos miembros por T e integrando,

$$C_v \int \frac{dT}{T} + nR \int \frac{dV}{V} = 0; \text{ que implica } C_v \ln T + nR \ln V = \text{constante.}$$

Recordando la relación de Mayer (9.11), $C_p - C_v = nR$, y sustituyendo:

$$C_v \ln T + (C_p - C_v) \ln V = \text{constante.}$$

Dividiendo por C_v , que es constante, y sustituyendo el cociente de capacidades caloríficas por el coeficiente adiabático γ (9.15), se obtiene:

$$\ln T + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \ln V = \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constante;}$$

y exponenciando: $T \times V^{\gamma-1} = \text{constante,} \quad (9.18)$

que es la ecuación que deben cumplir la temperatura y el volumen en cualquier estado de un proceso adiabático de un gas ideal. Por tanto, refiriéndonos a un estado inicial (1) en el que T_1 y V_1 son la temperatura y el volumen del gas y a un estado final (2) con T_2 y V_2 , la ecuación anterior queda en la forma:

$$T_1 \times V_1^{\gamma-1} = T_2 \times V_2^{\gamma-1} \quad (9.19)$$

Sustituyendo en la última fórmula la temperatura por su valor en la ecuación de estado (8.7) del gas ideal, resulta:

$$\frac{p_1 V_1}{RT_1} V_1^{\gamma-1} = \frac{p_2 V_2}{RT_2} V_2^{\gamma-1}$$

y simplificando, se obtiene la ecuación de los procesos adiabáticos de un gas ideal en términos de la presión y el volumen:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (9.20)$$

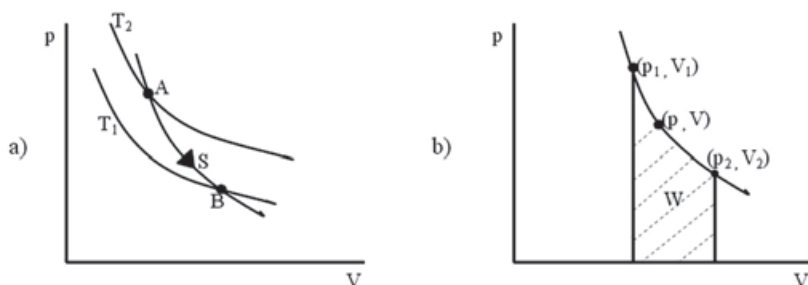


Fig. 9.7. a) La curva S, que describe el proceso adiabático, corta las isothermas T_1 y T_2 . Nótese que cuando el proceso adiabático transcurre desde el estado A hasta el estado B se produce una expansión ($V_A > V_B$), junto con un enfriamiento del sistema ($T_1 < T_2$). La pendiente de la curva adiabática S es mayor que la de las isothermas. b) Representación gráfica en un diagrama presión-volumen del trabajo W realizado por un sistema que describe un proceso adiabático (sin intercambio de calor con el entorno) y cuasiestático desde el estado 1 hasta el estado 2. El trabajo es igual al área sombreada bajo la curva que describe el proceso.

Ejemplo. Calculemos la variación de temperatura de un gas ideal monoatómico, inicialmente a 300 K, que se expande adiabáticamente desde un volumen inicial V hasta un volumen $2V$. Utilizaremos la ecuación (9.19). El coeficiente γ de un gas ideal monoatómico es $5/3$ y, por tanto, $\gamma - 1 = \frac{2}{3}$.

La ecuación del proceso será:

$$300 \times V^{\frac{2}{3}} = T_2 \times (2V)^{\frac{2}{3}}$$

que resolvemos eliminando V y tomando logaritmos:

$$\ln 300 = \ln T_2 + \frac{2}{3} \ln 2 \quad 5,704 = \ln T_2 + 0,462$$

Despejando,

$$T_2 = e^{5,242} = 189 \text{ K}$$

En grados centígrados, el sistema se ha enfriado desde 27°C hasta -84°C .

El resultado que hemos obtenido en el ejemplo se puede generalizar a cualquier gas ideal, ya que, de acuerdo con la relación de Mayer, γ es siempre mayor que la unidad y $\gamma - 1$ mayor que cero. Esto implica, en la fórmula (9.19), que al aumentar el volumen disminuye la temperatura y viceversa.

La expansión adiabática de un gas ideal produce un enfriamiento del mismo y la compresión adiabática, un calentamiento.

En la figura 9.7a puede observarse este comportamiento, que se explica porque la pendiente de las curvas de procesos adiabáticos es mayor que la pendiente de las isotermas.

Algunos casos prácticos, aunque no sean estrictamente adiabáticos, permiten reflejar esta propiedad. Cuando se infla una rueda de bicicleta, la bomba se va calentando por las compresiones del aire. En este proceso, el aire entra en la bomba a presión atmosférica y se comprime con el émbolo hasta que la presión es mayor que dentro de la rueda, para que fluya hacia ésta. Aunque la carcasa de la bomba está en contacto con el aire, el proceso es aproximadamente adiabático porque la compresión suele realizarse a una velocidad a la que no le da tiempo al aire a intercambiar calor con el entorno. Lógicamente, el rozamiento de la goma del émbolo con la carcasa también contribuye al calentamiento. Cuando un gas se expande desde un recipiente en el que está a una presión más elevada se enfría visiblemente, por ejemplo, un cargador de mecheros de gas. Este efecto es muy acusado en las botellas de anhídrido carbónico (CO_2) a presión. Al abrir la válvula, el enfriamiento del gas produce el hielo de CO_2 , llamado nieve carbónica. Estos últimos efectos también guardan relación con el fenómeno de las transiciones de fase, que veremos en el capítulo 11.

Observación. Flujos de calor y variaciones de temperatura. Debe subrayarse que en la expansión adiabática un proceso sin intercambio de calor produce una variación de temperatura. Por el contrario, en la expansión

isoterma (sección 9.3), un proceso en contacto con un foco a temperatura constante produce una absorción de calor. Es evidente que estos dos resultados contradicen la intuición general que indica, incorrectamente, que las variaciones en la temperatura de un cuerpo se deben exclusivamente a intercambios de calor. El primer principio de la Termodinámica nos enseña, por tanto, que los cuerpos no almacenan calor ni trabajo, sino sólo energía interna y que esta energía interna puede intercambiarse en forma de calor o de trabajo, según el tipo de proceso.

La siguiente analogía ilustra esta situación. Un embalse de agua aumenta el volumen embalsado gracias a manantiales subterráneos, al aporte de un riachuelo y a la lluvia que cae. El embalse puede perder agua por evaporación, por filtraciones en el fondo y por la apertura de desagües. El agua es la energía interna y la lluvia es el calor. Naturalmente, no tiene sentido preguntarse cuánta lluvia tiene el embalse, ya que una vez incorporada es indistinguible del resto de aportes.

9.5.1 El trabajo adiabático

En la figura 9.7b se representa en un diagrama p-V un proceso adiabático cuasiestático de un gas ideal, desde un estado inicial a presión p_1 y volumen V_1 hasta un estado final a p_2 y V_2 . Se trata de una expansión, ya que el volumen final es mayor que el inicial. A lo largo del proceso se verifica la relación (9.20).

Calcularemos el trabajo de expansión realizado por el gas, mediante la expresión general (8.19), y sustituyendo el valor de p de acuerdo con la ecuación (9.20), con lo que resulta:

$$W = \int_1^2 p \, dV = p_1 V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} = p_1 V_1^\gamma \left[\frac{1}{-\gamma + 1} \frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_1^2$$

Teniendo nuevamente en cuenta las igualdades (9.20), se obtiene:

$$W = \frac{1}{-\gamma + 1} \left[\frac{p_2 V_2^\gamma}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{p_1 V_1^\gamma}{V_1^{\gamma-1}} \right] = \frac{1}{-\gamma + 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (9.21)$$

9.5.2 La entalpía

Ya hemos comprobado que, cuando un sistema cambia de volumen, el calor que absorbe en el proceso no es igual a su incremento de energía

interna, y parte de la energía suministrada como calor se convierte en trabajo de expansión del sistema contra el entorno. Con la notación habitual, dE es menor que δQ . Un caso particular de transferencia de calor con variación de volumen se produce cuando el sistema realiza un proceso a presión constante.

Se puede definir una nueva propiedad termodinámica, la entalpía, H , de modo que el calor transferido al sistema desde el entorno durante un proceso a presión constante sea igual a la variación de esta propiedad.

La entalpía H de un estado de equilibrio de un sistema se define mediante la expresión:

$$H = E + pV \quad (9.22)$$

donde E es la energía interna, p , la presión y V , el volumen del sistema. Dado que estas tres magnitudes son funciones de estado, **la entalpía también es una función de estado**. En particular, en el caso de un gas ideal, dado que la energía interna E sólo depende de la temperatura T , y lo mismo ocurre con el producto pV , se deduce que la entalpía de un gas ideal es una función que depende únicamente de la temperatura.

Como cualquier función de estado, la diferencia de entalpía entre el estado inicial y el estado final de un proceso no depende de la trayectoria recorrida y depende únicamente de las magnitudes del estado inicial y del estado final. Comprobemos a continuación que se verifica lo afirmado sobre las variaciones de entalpía.

Para un proceso infinitesimal, hallamos la diferencial de la expresión anterior:

$$dH = d(E + pV) = dE + pdV + Vdp$$

En un proceso a presión constante, el último sumando es nulo porque dp es cero. Por tanto,

$$(dH)_p = (dE + pdV)_p = (\delta Q)_p \quad (9.23)$$

Nótese que la última igualdad es una consecuencia inmediata de la ecuación (9.3) del primer principio. Así, en un proceso a presión constante el calor transferido al sistema es igual a la variación de su entalpía. Esta igualdad puede integrarse para un proceso macroscópico y resulta:

$$(\Delta H)_p = (Q)_p \quad (9.24)$$

Cuando se aplica esta ecuación a un problema, tanto en forma finita como infinitesimal, debe uno asegurarse de que, en el proceso considerado, el único trabajo realizado es el que se debe a la transferencia de calor al sistema. Si éste realiza un trabajo adicional por otras causas, algunos de cuyos ejemplos se verán posteriormente, la ecuación no es válida y debe aplicarse el primer principio en su forma original.

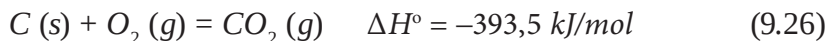
Nótese también que de la ecuación (9.23) y de la definición de capacidad calorífica a presión constante (9.10) se deduce que:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (9.25)$$

Especialmente en la Química y la Bioquímica es frecuente la consideración de flujos de calor como variaciones de entalpía, ya que normalmente las reacciones químicas se producen a presión constante (que suele ser la atmosférica).

9.5.3 La entalpía de la biomasa y la entalpía de los alimentos

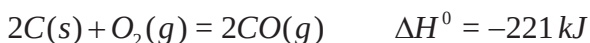
La entalpía se utiliza frecuentemente para caracterizar el comportamiento térmico de las reacciones químicas, cuando éstas tienen lugar a presión constante. Éste es precisamente el caso de las reacciones metabólicas que tienen lugar en los organismos. En el caso de los seres vivos que habitan en la superficie de la Tierra, la presión atmosférica es aproximadamente constante, y en los que pueblan las profundidades marinas la presión es más alta, pero los procesos biológicos siguen teniendo lugar a presión constante. Consideremos, por ejemplo, la combustión a presión atmosférica del carbono (grafito). La reacción química correspondiente es:



Los símbolos *s* y *g* indican el estado sólido o gaseoso en que se encuentra cada componente de la reacción. La entalpía de combustión ΔH° es la diferencia de entalpía entre los reactivos *C* y *O₂*, y el producto de la reacción, *CO₂*. El signo menos indica que la reacción es exotérmica, que significa que se desprende calor al entorno en una cantidad que es igual a la variación de entalpía ΔH . Nótese que el signo está de acuerdo con el criterio adoptado anteriormente para el calor. El superíndice ° indica que todos los componentes de la reacción se encuentran en su **estado estándar**, que es, por definición, su estado puro a una atmósfera de presión. Las tablas de entalpía de reacción suelen expresarse en el estado estándar. Métodos más

avanzados que los estudiados en este texto permiten calcular la entalpía de reacción en otras condiciones, cuando se conocen las entalpías estándar.

El hecho de que la entalpía sea una función de estado explica la **ley de Hess**, según la cual la entalpía de una reacción química es la suma de las entalpías de cualquier secuencia de reacciones, en las mismas condiciones de presión y temperatura, en que pueda dividirse la reacción global. La ley de Hess tiene extraordinaria importancia en el estudio del metabolismo, ya que las reacciones químicas básicas en los seres vivos tienen lugar mediante complicadas secuencias. Veamos como ejemplo la reacción anterior (9.26), cuando tiene lugar en dos fases, primero la combustión incompleta del carbono para formar monóxido de carbono y, posteriormente, la combustión de éste para formar anhídrido carbónico.



La suma de estas dos reacciones es la combustión completa del carbono para formar anhídrido carbónico y, tal como predice la ley de Hess, la suma de las entalpías es igual a la entalpía de la reacción completa. Nótese que debe multiplicarse esta última por dos, ya que al escribir las reacciones intermedias hemos tenido que utilizar dos moles de carbono y dos de oxígeno.

Tabla 9.2. Entalpía estándar de combustión a 25 °C			
Sustancia	Fórmula	ΔH^0 kJ/mol	ΔH^0 kJ/mol
Benceno	$C_6H_6(l)$	-3.268	-41,9
Etanol	$C_2H_6O(l)$	-1.368	-29,7
Glucosa	$C_6H_{12}O_6(s)$	-2.808	-15,6
Hidrógeno	$H_2(g)$	-286	-143
Propano	$C_3H_8(g)$	-220	-5
Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-5.645	-16,5
Urea	$CH_4ON_2(s)$	-632	-10,5

Observación. La entalpía de los alimentos. Los alimentos que consumimos pueden dividirse en tres categorías: hidratos de carbono, grasas y proteínas. Los hidratos de carbono suelen constituir más del 50 % de la masa de nuestros alimentos. Un tipo de hidrato de carbono es la celulosa de la madera, los tallos y las hojas, las partes externas de las semillas y las paredes de las células vegetales. La celulosa no se digiere, pero facilita la circulación de los alimentos por el intestino. Los carbohidratos que se digieren son los almidones y los azúcares. En la digestión se escinden en glucosa, que es el combustible básico que utiliza el organismo, y es soluble en agua y transportada por la sangre. Como se ve en la tabla anterior, la entalpía de combustión de la glucosa es $-2,8$ MJ/mol, que corresponde a una entalpía específica de $-15,6$ kJ/g. La oxidación completa de 1 g de glucosa proporciona 16 kJ de energía, suficientes para elevar en unos 4°C la temperatura de 1 l de agua o para elevar una masa de 100 g a una altura de 16 m. La entalpía específica media de todos los carbohidratos digeribles, incluidos los almidones, es de unos 17 kJ/g, equivalentes a unas 4 kcal/g.

Las grasas son la segunda fuente importante de energía para los seres vivos. Son compuestos de cadenas largas $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ unidos a una unidad central. Por ejemplo, la triestearina es una grasa cuya fórmula química es $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$. La entalpía específica media de combustión de las grasas es de 39 kJ/g, equivalente a 9,3 kcal/g, muy superior a la de los carbohidratos. Esta diferencia se debe a que los carbohidratos ya están parcialmente oxidados, mientras que las grasas lo están muy poco. Los animales utilizan la grasa como reserva de energía a largo plazo. La eficiencia energética de la grasa es análoga a la de la gasolina. Igual que los automóviles, los animales almacenan sus reservas energéticas en sustancias con mucha entalpía específica.

Las proteínas son moléculas muy grandes que pueden alcanzar un peso molecular de hasta 10^6 g/mol y están constituidas por unidades más pequeñas, los aminoácidos, que además de C, H y O, contienen N. Desempeñan funciones muy importantes en los seres vivos, como ser utilizadas como combustible. Sin embargo, también pueden oxidarse en el organismo, pero no completamente, ya que forman urea (CH_4ON_2), que es expulsada al exterior. Esta oxidación parcial de las proteínas tiene una entalpía específica de unos 23 kJ/g, algo mayor que la de los carbohidratos.

Observación. Los recursos de entalpía de la biomasa. El Sol es el origen de la energía almacenada en los alimentos y en los combustibles fósiles. El proceso de almacenamiento de la energía solar en los seres vivos

se realiza mediante la fotosíntesis de las plantas verdes, que comprende secuencias de reacciones muy complicadas que se pueden condensar en la fabricación de glucosa a partir de anhídrido carbónico y agua:



Se trata de la reacción inversa a la combustión de la glucosa y, por tanto, la entalpía es la misma, pero en este caso positiva. Hay que suministrar esa energía a partir de la radiación solar para sintetizar 1 g de glucosa. La energía de la radiación solar absorbida por la vegetación de la Tierra permite sintetizar anualmente 6×10^{14} kg de glucosa. Las plantas convierten la mayor parte en almidón y celulosa. Descontando lo que se pierde por los incendios forestales, la cantidad de energía almacenada anualmente de este modo es de unos 10^{19} kJ, unas treinta veces la demanda industrial actual. De modo que la energía disponible a partir de la radiación solar es suficiente hoy en día, pero el problema surge al tratar de aprovecharla. Se requieren altas concentraciones de sustancias ricas en energía, como las que existen en los combustibles fósiles: carbón, gas natural y petróleo, para que sea viable su aprovechamiento. Se estima que de la energía fotosintetizada anualmente sólo unos 10^{11} kJ forman depósitos con la concentración adecuada para su aprovechamiento, mientras que los humanos consumimos anualmente tres millones de veces esa cantidad (3×10^{17} kJ) para otros fines. En alimentación, la especie humana consume cerca de 2×10^{16} kJ.

9.6 Balance energético de los seres vivos

Los seres vivos requieren un aporte continuo de energía para desarrollar sus funciones. Los organismos unicelulares captan continuamente nutrientes a través de su membrana, aprovechan su capacidad energética y expulsan productos de desecho al exterior. Las células de los organismos más complejos tienen un comportamiento análogo, pero en este caso el organismo tiene que almacenar nutrientes para distribuirlos a todas sus células de modo continuo.

Todo el contenido energético del combustible utilizado por los animales es de origen solar. Las plantas son capaces de transformar la energía electromagnética irradiada por el sol en energía de enlaces químicos, mediante la fotosíntesis. Directa o indirectamente, todos los animales dependen para su subsistencia del combustible que proporciona la materia vegetal.

Vamos a comenzar estudiando estos procesos en los seres humanos. Los organismos más complejos se nutren sólo a ratos y, por tanto, han de

ser capaces de almacenar energía para suministrarla en forma continua a todas sus células. Entre las funciones vitales que las células necesitan desarrollar se encuentran las de mantener los gradientes iónicos a través de las membranas, enviar corrientes eléctricas por las neuronas, alimentar las reacciones químicas endotérmicas y producir tejidos nuevos para reemplazar a los viejos.

El cuerpo humano adquiere la energía que necesita para desarrollar estas funciones vitales de la ingesta de alimentos y la almacena en forma de enlaces químicos en varias sustancias orgánicas. La glucosa es la fuente principal de energía metabólica y se distribuye por la sangre. El glucógeno, que es un polisacárido de glucosa, se concentra especialmente en el hígado y en los músculos, pero en cantidad muy pequeña, alrededor de 500 mg en total, y sirve para realizar esfuerzos rápidos. El almacén principal de energía es el tejido adiposo, formado por triglicéridos deshidratados, con un elevado contenido energético por unidad de masa. Estas reservas de energía son utilizadas en forma de calor o de trabajo mecánico. Las transformaciones de una clase de energía a otra cumplen el primer principio de la Termodinámica, es decir, la ley de conservación de la energía, como descubrieron Mayer y Helmholtz estudiando la fisiología humana.

En el metabolismo, el organismo consume la energía almacenada en sus reservas mediante reacciones de oxidación de las sustancias orgánicas a las que se hace referencia en el párrafo anterior, con desprendimiento de anhídrido carbónico y agua. Es decir, **la vida es una combustión continua**. En el ser humano la función de distribuir el oxígeno y recoger los productos de desecho del metabolismo, en particular, el CO_2 y el H_2O , la cumplen los pulmones y el sistema circulatorio. El oxígeno se transfiere desde los pulmones al circuito sanguíneo, que lo lleva a todos los tejidos corporales, de los que sale la sangre rica en CO_2 y H_2O , para descargar estas sustancias en los pulmones y desde ellos al ambiente. El agua del metabolismo no sólo se expulsa por evaporación en los pulmones, sino también con la orina y, según las circunstancias, mediante la transpiración por la piel.

El consumo de energía de un organismo puede medirse mediante procedimientos calorimétricos. Sin embargo, el método más simple consiste en medir la cantidad de oxígeno consumido, analizando la cantidad y la composición del aire expirado. Aunque el consumo de oxígeno por unidad de energía generada es distinto según se trate de combustión de glucógeno, de triglicéridos o de otras reacciones metabólicas, de media se producen 4,8 kcal por cada litro de oxígeno consumido.

El consumo de energía también se puede referir a la cantidad de materia orgánica metabolizada. La combustión de un gramo de glucosa o proteína libera 4 kcal y un gramo de triglicéridos, 9 kcal.

En biología el consumo de energía de un organismo por unidad de tiempo suele dividirse en tres componentes, que se describen a continuación:

a) La tasa metabólica en reposo TMR (*resting metabolic rate*, RMR). Mediante la TMR se pretende determinar el consumo metabólico mínimo necesario de un organismo para el mantenimiento de sus funciones vitales. Suele expresarse en kilojulios por hora (kJ/h). Para determinarla, se mide el consumo metabólico por hora de un individuo tumbado, en un ambiente térmicamente neutro y después de un ayuno de unas diez horas. En algunos textos de Fisiología se denomina también tasa metabólica estándar (TME). Anteriormente se utilizaba para este fin, en lugar de la TMR, la tasa metabólica basal, TMB (*basal metabolic rate*, BMR), que indica el consumo mínimo vital durante el sueño. La TMB es sólo algo inferior a la TMR y, sin embargo, en la práctica es más difícil de medir, por lo que ha caído en desuso. En ambos casos, este consumo energético sirve para realizar trabajo mecánico, como el del corazón, la sangre y los pulmones, y para mantener otras funciones vitales en las células. Se estima que, en una persona, el 50 % de la TMR se dedica al funcionamiento del cerebro, el 30 % al del aparato circulatorio y el 20 % restante a los demás órganos. En estos porcentajes se incluye la producción de calor asociada a estos procesos.

La TMR es una magnitud adecuada para comparar el consumo metabólico de distintas poblaciones, de distintas especies o de un individuo de una especie a diferentes edades. En un ejemplo de este capítulo se calcula que **la tasa metabólica en reposo de una persona adulta es muy aproximadamente de una kilocaloría por hora y por kilogramo de masa.**

Sin embargo, la TMR es una magnitud poco práctica para estimar el consumo real de un organismo que, además de mantener sus funciones vitales mínimas, realiza otras actividades. La tasa metabólica de campo TMC, definida como el consumo promedio por unidad de tiempo que se efectúa en un día de actividad normal, permite una estimación más realista que las anteriores. Por tanto, la TMC es igual a la TMR, más las dos contribuciones b) y c) que se especifican a continuación. Para el caso de una persona de 70 kg de masa típicamente es de unas 2.600 kcal. En la figura 9.8 se presenta un esquema de las distintas tasas metabólicas y de los consumos energéticos correspondientes. Los datos se expresan en distintas unidades, que permiten la comparación entre textos diferentes de Biología.

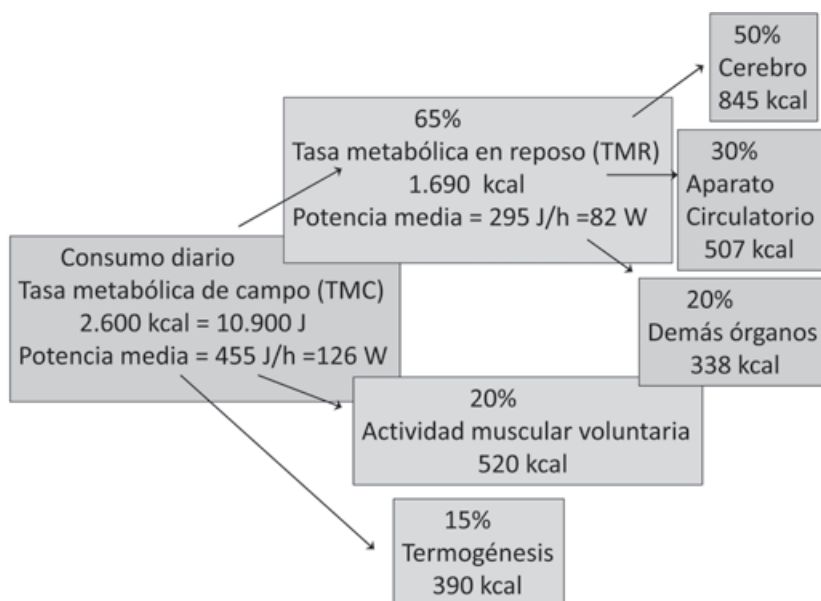


Fig. 9.8. Consumo típico de energía de una persona de unos 70 kg de masa. En el esquema se señala cómo se distribuye la energía en las funciones básicas, la actividad muscular voluntaria y la termogénesis. En segundo lugar se señala cómo se reparte la energía destinada al mantenimiento de las funciones básicas (tasa metabólica en reposo) en el funcionamiento de los órganos principales.

b) La segunda contribución a la TMR es la actividad muscular voluntaria, involucrada en el mantenimiento de la postura, el movimiento de brazos y piernas, etc., sin tener en cuenta los movimientos involuntarios, que se consideran en el siguiente apartado. Es muy variable, según los hábitos de vida y de trabajo. En una sociedad sedentaria como la nuestra suele representar del 15 % al 20 % del consumo energético por día. Cuando se realiza ejercicio físico vigoroso, el consumo de energía puede ser diez veces mayor que la tasa metabólica en reposo, pero hay que tener en cuenta, al estimar el consumo energético promediado en un día, la duración que ha tenido dicho ejercicio.

De este consumo metabólico efectuado para realizar trabajo mecánico, únicamente el 25 % se transforma en trabajo efectivo. El 75 % restante se disipa en forma de calor. Es decir, la eficiencia metabólica de convertir energía química del organismo en trabajo muscular es muy próxima al 25 % en todos los individuos.

c) La tercera contribución a la TMR es la termogénesis, que supone alrededor del 15 % de gasto diario. Se denomina así a la energía utilizada en realizar movimientos involuntarios, como los escalofríos, o cuando se come, la que se invierte en la asimilación, el transporte y el almacenamiento de las

reservas. El nombre de termogénesis se deriva de que los escalofríos sirven para mantener la temperatura corporal, cuando otros mecanismos no son suficientes, como se comenta en detalle más adelante.

En la figura 9.9 se representa un esquema del rendimiento metabólico de un organismo cuando realiza trabajo mecánico.

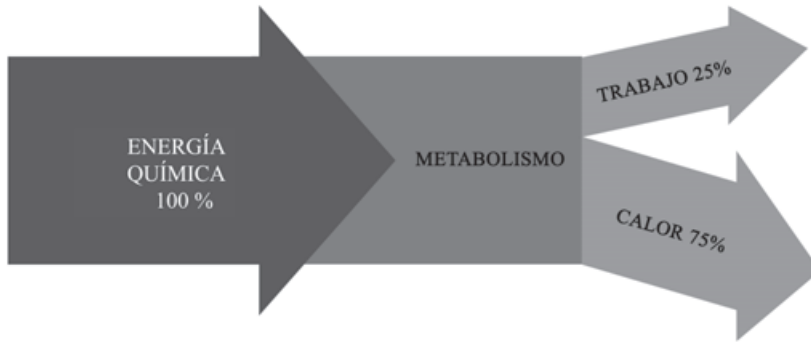


Fig. 9.9. Esquema del rendimiento metabólico de un ser humano cuando realiza trabajo mecánico. Obtiene energía química de la ingesta alimenticia o de las reservas acumuladas en el organismo y las metaboliza, transformando el 25 % en trabajo mecánico. El 75 % restante se transfiere al entorno en forma de calor. El trabajo mecánico se emplea en la locomoción, la sustentación del esqueleto, el movimiento del corazón, de la sangre y de los pulmones, etc.

Un procedimiento, ya comentado anteriormente, para medir las distintas tasas metabólicas estriba en la determinación de la cantidad de oxígeno utilizado por una persona en el metabolismo durante un día, que puede estimarse mediante la diferencia entre el oxígeno inspirado con el aire y el oxígeno espirado. El rendimiento energético del metabolismo en función de la cantidad de oxígeno utilizado puede calcularse a partir de los datos de la tabla 9.2, suponiendo que se conoce la proporción de grasas e hidratos de carbono metabolizados. Tomaremos como magnitud de referencia un **rendimiento energético medio del metabolismo de 4,8 kcal por cada litro de oxígeno consumido**. Debe entenderse un litro de oxígeno gaseoso en condiciones normales de presión y temperatura.

***Ejemplo.** Calculemos el consumo energético de una persona de 70 kg de masa, cuando asciende un desnivel de 100 m.*

El consumo directo de energía muscular ha de utilizarse en el cambio de energía potencial $E = m g h$, que en este caso es:

$$U = mgh = 70 \times 9,8 \times 100 = 68,6 \text{ kJ.}$$

Dado que el rendimiento es del 25 %, el consumo total será $70/0,25 = 274 \text{ kJ}$. En calorías, supone 66 kcal, que pueden compararse con las 2.600 kcal diarias que consume.

Observación. Las unidades de energía y de potencia en nutrición. Las unidades de energía que se han utilizado tradicionalmente en la literatura sobre nutrición pueden inducir a cierta confusión. Es muy frecuente encontrar datos en calorías, que en realidad son kilocalorías. Ello se debe a la antigua asignación del nombre de Caloría con mayúscula a 1.000 calorías. En la actualidad sólo se considera correcto el nombre de kilocaloría (kcal) para las 1.000 cal y es incorrecto el empleo de Calorías.

Además, las calorías y kilocalorías se emplean todavía con frecuencia en Biología como unidades de energía, aunque es más adecuada la utilización de los julios y kilojulios, que son las unidades del sistema internacional SI. En los ejemplos que siguen se expresan muchos resultados tanto en kilocalorías como en kilojulios, con el fin de habituar al lector a la conversión entre unas y otras unidades.

$$1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ} \qquad 1 \text{ kJ} = 0,2390 \text{ kcal} \qquad (9.27)$$

Adicionalmente, tiene interés conocer la metabolización de energía por unidad de tiempo, con lo que las unidades adecuadas son de potencia, es decir, el vatio (W) en el sistema SI. A continuación se expresan algunas equivalencias de interés:

$$1.000 \text{ kJ/día} \approx 239 \text{ kcal/día} \approx 10 \text{ kcal/h} \approx 11,6 \text{ W}$$

Ejemplo. Calculemos la energía consumida por unidad de tiempo por una persona de 70 kg de masa y la potencia correspondiente a la tasa metabólica en reposo, sabiendo que en esas condiciones el consumo de oxígeno es de 3,5 ml por minuto y por kg de masa.

El consumo de oxígeno en una hora será:

$$3,5 \times 70(\text{kg}) \times 60(\text{minutos}) = 14.700 \text{ ml} = 14,7 \text{ l}$$

El consumo de energía será $4,8 \times 14,7 = 70,6 \text{ kcal}$. Obsérvese que esto equivale muy aproximadamente a una kilocaloría por hora y por kilogramo de masa, que es una cifra fácil de recordar.

El consumo de energía por día será: $70,6 \times 24 = 1.690 \text{ kcal}$.

Para calcular la potencia en vatios, convertimos esta cifra a julios y dividimos por el número de segundos en un día

$$P = \frac{1.690 \times 10^3 \times 4,184}{24 \times 60 \times 60} = 82 \text{ W}$$

Ejemplo. Calculemos, ahora, el consumo medio de energía en un día, C , de una persona de 70 kg que realiza una actividad normal, y la potencia media consumida.

Acabamos de calcular la tasa metabólica en reposo de esta persona. Si suponemos que el consumo se produce en un 65 % para la tasa metabólica en reposo, en un 20 % para la actividad muscular voluntaria y en un 15 % para la termogénesis, mediante una regla de tres obtenemos:

$$C = \frac{100 \times 1.690}{65} = 2.600 \text{ kcal} \qquad P = \frac{100 \times 82}{65} = 125 \text{ W}$$

que corresponde a la tasa metabólica de campo (TMC). Es interesante observar que el consumo es parecido al de una bombilla normal de 100 W. También puede calcularse la cantidad de masa metabolizada diariamente, es decir, ingerida y transformada mediante estos procesos. Suponiendo que lo que se queman son triglicéridos, que proporcionan 9 kcal/g, tendríamos: $m = 2.600/9 = 290 \text{ g}$. Si fuesen exclusivamente hidratos de carbono, que liberan 4 kcal/g, entonces $m = 2.600/4 = 650 \text{ g}$. Normalmente, la masa metabolizada es una mezcla de estas sustancias y, por tanto, su cantidad se corresponde con un valor intermedio entre los anteriores. Naturalmente, a las cantidades anteriores ha de sumarse la cantidad de agua ingerida, sola o formando parte de los alimentos.

Los resultados obtenidos son resultados típicos. Además de la dependencia con la masa de la persona, que sí hemos considerado, existen otros factores que pueden alterar estos resultados, como son la edad, el sexo, el mayor o menor ejercicio realizado, las condiciones ambientales, entre ellas la temperatura, las adaptaciones de las distintas poblaciones humanas a ciertas condiciones, etc.

9.6.1 Regulación de la temperatura corporal

Los seres humanos son endotermos u homeotermos (véase el capítulo 8). Su temperatura es próxima a 37 °C. Sólo son tolerables unos pocos grados de hipertermia o hipotermia (figura 9.10) sin que se produzca la muerte del individuo. La temperatura normal, de 37 °C, disminuye o aumenta de 0,7 a 1,5 °C en un día normal. En las mujeres se añade un ritmo adicional de 0,5 °C, sincrónico con el ciclo menstrual.



Fig. 9.10. Temperaturas corporales internas extremas de una persona.

La regulación de la temperatura corporal implica dos procesos básicos. Por un lado, el calor producido por el metabolismo ha de expulsarse o disiparse del cuerpo al entorno a un ritmo suficiente para evitar que la temperatura corporal aumente. Por otro lado, el cuerpo ha de mantener su temperatura sin enfriarse en un entorno habitualmente más frío. Estas dos funciones se realizan complementariamente, mediante la disipación controlada de calor al entorno.

La capacidad calorífica del cuerpo es muy aproximadamente igual a la del agua ($1 \text{ cal/K}^{-1} \text{ g}^{-1}$), de modo que si una kilocaloría se acumula en un kilogramo de tejido humano, la temperatura sube 1°C . De acuerdo con los datos anteriores del metabolismo humano (véase, por ejemplo, la figura 9.8), en una persona en reposo, aislada térmicamente, el ritmo de incremento de

temperatura corporal sería de un grado por hora, ya que el consumo metabólico es aproximadamente de $1 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Haciendo ejercicio intenso este valor puede aumentar hasta diez grados por hora. Como la temperatura del cuerpo humano sólo admite variaciones muy pequeñas, el ritmo de producción de energía normal es muy peligroso, si no va acompañado de un ritmo análogo de disipación de calor.

La expulsión del calor del cuerpo al ambiente se produce mediante tres mecanismos distintos:

a) El intercambio de calor con el ambiente, mediante conducción, convección y radiación.

El cuerpo humano por lo general pierde energía en forma de calor por conducción, convección y radiación. Naturalmente, se puede disminuir este efecto mediante la ropa. No obstante, si la temperatura del entorno es mayor que la de la piel, el calor fluye hacia el organismo mediante estos mecanismos.

Consideraremos conjuntamente las pérdidas por conducción y convección, ya que ambos procesos tienen lugar conjuntamente en este caso. Las pérdidas se producen cuando la piel expuesta al ambiente está más caliente que éste. El calor fluye al aire circundante, que aumenta de temperatura, disminuyendo su densidad y elevándose, con lo que provoca la aproximación de aire más frío y se repite el proceso. Con vientos fríos se ha constatado experimentalmente que este proceso se acelera de modo aproximadamente proporcional al cuadrado de la velocidad del viento y provoca la llamada temperatura efectiva de los lugares ventosos, que puede producir efectos como si la temperatura exterior fuese muy inferior a la real. La **sensación térmica** depende del ritmo de pérdida de calor, que depende, a su vez, de la diferencia de temperatura entre la piel y el entorno, pero también de la intensidad del viento y del grado de humedad ambiente. Cuando una persona está sumergida en el agua, las pérdidas de calor por conducción y convección pueden ser hasta treinta veces superiores a las que experimenta a la misma temperatura en el aire. Ello se debe a que la conductividad térmica del agua es muy superior a la del aire. De hecho, el aire es un buen aislante térmico, cuando no se producen corrientes de convección.

La transferencia por radiación se produce cuando la temperatura del cuerpo es distinta de la de las paredes u otros objetos circundantes. En el capítulo anterior se ha visto que todas las superficies emiten radiación térmica proporcionalmente a su temperatura y absorben la que les llega de otras superficies. Cuando la cantidad de radiación emitida es distinta de la absorbida, se produce una transferencia neta de energía. Así, el cuerpo humano puede recibir

aportes netos de calor de superficies más calientes que la del cuerpo, como del Sol, de estufas o bombillas y perder calor si los focos de radiación circundantes, como las paredes de una habitación, están a una temperatura inferior a la de la piel.

Normalmente somos poco conscientes de la importancia de la radiación en el balance térmico de nuestro cuerpo, aunque, de hecho, ésta es tan relevante como la conducción y la convección. Algunos ejemplos nos pueden dar idea de esta relevancia. Cuando uno está en una habitación con las paredes muy frías, siente mucho frío, especialmente si está desnudo, aun cuando el aire de la habitación se haya caldeado. En cambio, en una habitación, o al aire libre, en un ambiente frío, la radiación procedente de un fuego de la chimenea o de una hoguera es suficiente para sentir una sensación reconfortante. En la montaña, en situaciones de mucho frío y sin viento, la sensación que se siente bajo la luz solar es mucho más agradable que en la sombra.

b) El segundo mecanismo es la evaporación de agua en los pulmones. El aire entra en los pulmones con una cierta humedad relativa (la del ambiente) y sale saturado de vapor de agua. Una persona en condiciones de metabolismo basal pierde, por esta vía, aproximadamente un litro de agua al día. La evaporación del agua requiere un aporte de energía calorífica proporcionado por el organismo. La energía necesaria para evaporar un litro de agua (calor latente de vaporización) es 540 kcal. Por tanto, una persona que consume diariamente 2.600 kcal expulsa por esta vía aproximadamente el 20 %. La potencia disipada sería el 20 % de 125 W, es decir, 25 W. Naturalmente, la disipación de energía por evaporación depende de la humedad relativa del aire. Si éste es muy húmedo se evapora poca agua en los pulmones y este proceso es menos eficaz para expulsar el calor del organismo.

c) El tercer mecanismo es la transpiración, visible o imperceptible, por la piel. Este es un mecanismo adicional que utiliza el organismo cuando los dos anteriores no son suficientes. Mediante la transpiración se producen dos efectos. Por un lado, se expulsa una cantidad adicional de energía del cuerpo, la necesaria para evaporar el agua. Por otro, esta energía cedida al entorno desde la piel provoca la disminución de la temperatura de ésta, lo que facilita el intercambio de calor desde el interior del organismo a la superficie.

La evaporación del agua y sus consecuencias para el equilibrio térmico de los seres vivos se estudian con detalle en el capítulo 11, “Transiciones de fase”.

Tanto la convección y conducción como la radiación son bidireccionales. El cuerpo puede ganar o perder energía, en forma de calor, según que la diferencia de temperatura con el entorno sea positiva o negativa. Sin embargo, la evaporación de agua (transpiración) siempre produce una pérdida de energía del cuerpo.

En el capítulo anterior se determinó en un par de ejemplos que una persona de 70 kg de masa, desnuda en una habitación a 26 °C, disipa típicamente 63 W por convección y 56 W por radiación. Además, hemos visto que puede disipar 25 W por evaporación de agua en los pulmones. De modo que en estas condiciones ha de generar energía calorífica a un ritmo de $63 + 56 + 25 = 144$ W, equivalentes a 3.000 kcal por día. Para ello, tiene que hacer bastante ejercicio. Lógicamente, si la persona se viste, las pérdidas por convección y radiación se reducen mucho.

9.6.2 *Mecanismos internos de regulación de la temperatura corporal*

La regulación de la temperatura del organismo se realiza principalmente desde una zona del cerebro situada en el hipotálamo, donde neuronas termorreceptoras detectan continuamente las pequeñas variaciones de temperatura que se producen en ese órgano y desde allí se activan los mecanismos adecuados. En el hipotálamo se recibe también la información de las neuronas termorreceptoras de la piel y del resto de los órganos del cuerpo. El organismo tiene que expulsar de modo eficiente el calor que se produce en los órganos más activos, especialmente, en el cerebro, en el corazón, en el hígado y los riñones y en los músculos, durante el ejercicio, manteniendo todo el interior a una temperatura muy estable. La conducción de calor a través del organismo es una vía muy poco eficiente. Por ello, la regulación se realiza esencialmente controlando el flujo sanguíneo, que lleva el calor del interior del cuerpo al exterior. Este proceso requiere que la temperatura exterior, es decir, de la piel, sea inferior a la del interior del cuerpo. El flujo de sangre en los órganos internos es muy intenso, de modo que se puede intercambiar mucho calor con unas pocas décimas de diferencia de temperatura entre el interior y el exterior del cuerpo.

Adicionalmente, el organismo utiliza otros dos procedimientos de control, que son la activación de las glándulas sudoríparas para provocar el enfriamiento por evaporación y los escalofríos o temblores involuntarios y otros movimientos voluntarios, para producir calor como consecuencia del trabajo muscular.

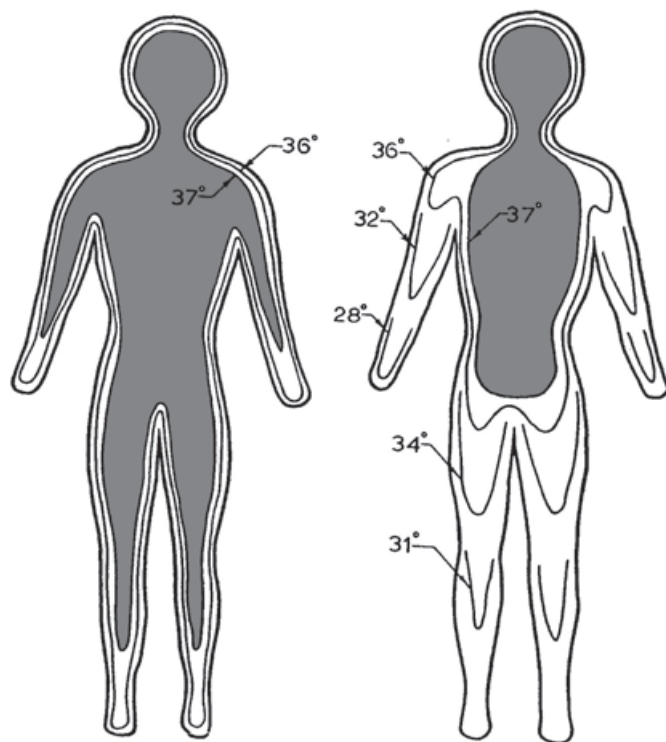


Fig. 9.11. Isotermas del cuerpo humano en un ambiente caluroso (izquierda) y en un ambiente frío (derecha). En ambos casos, la isoterma interior, que delimita la zona sombreada, señala la parte del cuerpo en que la temperatura interna es estable. Nótese que en un ambiente frío (derecha) la temperatura en las extremidades alcanza valores bastante bajos.

Un procedimiento indirecto de control de la temperatura muy importante se realiza con la piel, cuya temperatura puede variar en un rango mucho más amplio que la de los órganos internos, alcanzándose en ella valores inferiores a los 20 °C (figura 9.11). Esto se consigue mediante la regulación del flujo sanguíneo en la epidermis, por vasoconstricción para reducirlo, o vasodilatación para aumentarlo, y mediante el control de la transpiración (véase la figura 9.12). El flujo sanguíneo que recorre toda la piel puede variar de 5 l/s durante el ejercicio en un ambiente cálido a 0,05 l/s en reposo en un ambiente muy frío. Como hemos visto en el capítulo anterior, las pérdidas de calor por convección y radiación son aproximadamente proporcionales a la diferencia de temperatura entre la piel y el ambiente. Reduciendo la temperatura de la piel en un ambiente frío se consigue reducir las pérdidas de calor. Naturalmente, con la utilización de ropa se reduce drásticamente la superficie de piel expuesta al frío y, por tanto, las pérdidas.

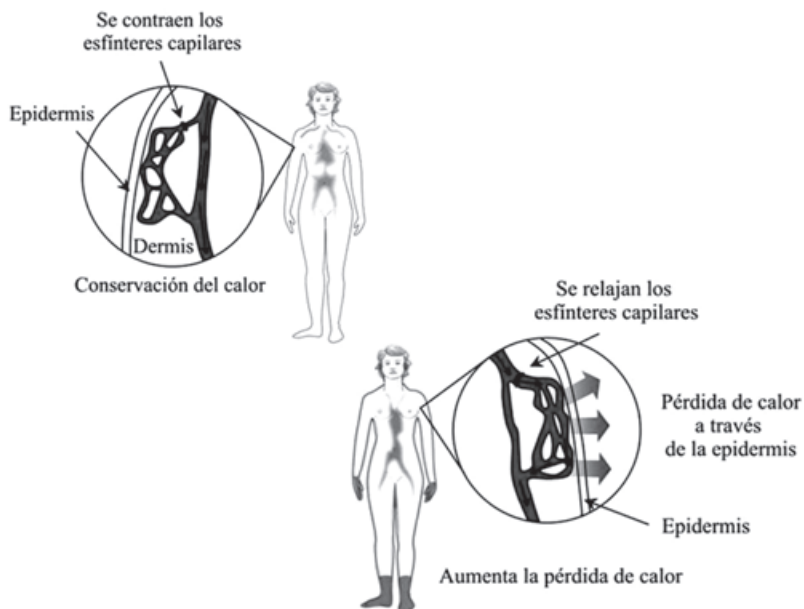


Fig. 9.12. Regulación térmica de una persona a través de la piel. Cuando el cuerpo necesita conservar energía (figura superior) aumenta el flujo sanguíneo en los órganos del centro del organismo, y disminuye en la piel, mediante la vasoconstricción. Por el contrario, mediante la vasodilatación (figura inferior), aumenta el flujo de sangre a la piel, sobre todo a las extremidades y, por tanto, la transmisión de calor al entorno. En este esquema se han sombreado las zonas del cuerpo que, en cada situación, reciben más riego sanguíneo. (Adaptada de Thibodeau y Patton, 1998).

La disipación energética por la transpiración depende en gran medida de las condiciones ambientales. Una brisa cálida y seca permite que el sudor se evapore según se va produciendo, provocando elevadas transferencias de calor del cuerpo al ambiente. Sin embargo, si el aire está saturado de vapor de agua la evaporación no se produce y el sudor gotea sin transferir calor. Paradójicamente, el sudor más visible es el menos efectivo para el equilibrio térmico y energético del cuerpo.

La energía que consume el cuerpo para su metabolismo se utiliza para el funcionamiento de los órganos y el mantenimiento de las funciones vitales. Estos procesos van acompañados de transformación de energía en calor y éste se expulsa del organismo para que no aumente su temperatura interior, pero, al mismo tiempo, todo ese calor es el responsable del mantenimiento de la temperatura corporal en un entorno más frío, como vemos a continuación.

En el ejemplo que hemos visto anteriormente, una persona, con la piel a 32°C y el interior del cuerpo a 37°C , desnuda en un ambiente a 26°C disipa 144 W . Esa es, por tanto, la potencia que debe consumir para mantener esa

temperatura de la piel y del cuerpo en dicho ambiente exterior. Para entender mejor esta cuestión, recordemos la ecuación 8.22 de la conducción del calor, y escribámosla en la forma:

$$\frac{Q}{\Delta t} = K(T_c - T_e)$$

dónde el primer miembro representa el flujo de calor por unidad de tiempo, la constante K engloba el coeficiente de conductividad térmica κ y las constantes geométricas del problema, y T_c es la temperatura superior, la del cuerpo, y T_e , la temperatura inferior, la del entorno. Despejando la temperatura del cuerpo, resulta:

$$T_c = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} + T_e$$

La ecuación indica que para mantener la temperatura del cuerpo por encima de la temperatura del entorno es necesario el flujo de calor $Q/\Delta t$. Si este flujo disminuye, la temperatura del cuerpo disminuye.

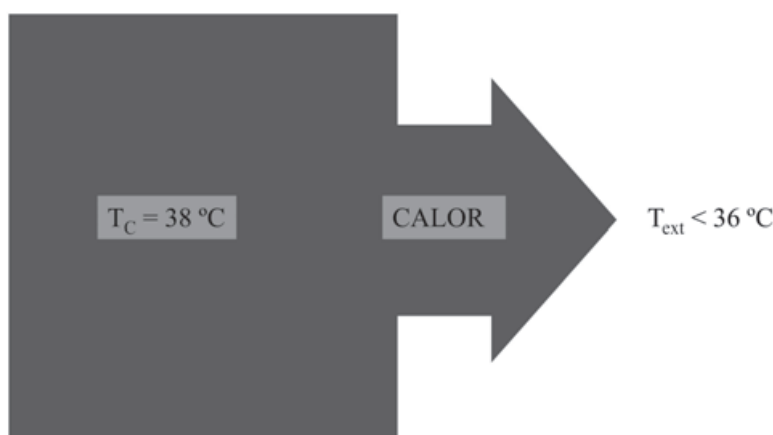


Fig. 9.13. Esquema que describe el mecanismo básico de regulación de la temperatura corporal de un ser vivo. El organismo debe expulsar con rapidez todo el calor generado por el metabolismo para que no aumente su propia temperatura, lo que puede ser muy perjudicial. Este calor transferido al ambiente le sirve para mantener constante su temperatura corporal (no enfriarse) en un entorno en el que normalmente la temperatura es inferior a la del cuerpo.

Por tanto, si el organismo consume menos potencia se enfría, porque la potencia disipada es mayor que la potencia generada y, en consecuencia, parte de la potencia disipada sale de la energía interna del organismo, disminuyendo su temperatura. O si, manteniendo la potencia generada, disminuye la temperatura ambiente, el organismo también se enfría. Para evitar el enfriamiento en ambos casos, el organismo emplea dos soluciones complementarias (figura

9.12). La primera, disminuir la circulación sanguínea a la piel, con lo que ésta se enfría. La menor circulación sanguínea permite mantener la temperatura interior estable con la piel más fría. Además, la menor temperatura de la piel permite mantener estables las pérdidas por radiación y convección con una temperatura ambiente más baja. Si esto no es suficiente, hay que aumentar la producción de calor, que se consigue con el ejercicio voluntario o involuntario (temblores y escalofríos).

Si, por el contrario, aumenta la temperatura ambiente o aumenta la producción de calor, debido por ejemplo al ejercicio, la temperatura del organismo tiende a aumentar. Para evitarlo, aumenta la circulación sanguínea en la piel, mediante la vasodilatación. Con ello, aumenta la temperatura de la piel, pero el incremento de circulación sanguínea permite mantener el flujo necesario de calor del interior a la piel, a pesar de que la diferencia de temperatura es menor. Al mismo tiempo, la mayor temperatura de la piel permite incrementar el ritmo de disipación de calor desde la piel al entorno. En todo caso, debe recordarse que la piel siempre debe estar a una temperatura inferior al interior del organismo, para que pueda disiparse el calor desde el interior del cuerpo hacia el exterior. Teniendo en cuenta que la temperatura de los órganos vitales es próxima a 38 °C, la de la piel no puede subir en promedio por encima de 36 °C.

En la medida en que estos mecanismos resultan insuficientes para transferir el calor del metabolismo al entorno, se activa la transpiración, con lo que se consigue aumentar la disipación de calor y disminuir la temperatura de la piel. Finalmente, el organismo también puede recurrir a una reducción del ritmo metabólico de algunos órganos con el fin de generar menos energía.

Debe resaltarse que el sistema biológico de control del consumo de energía y del mantenimiento de la temperatura en todo el cuerpo, y localmente en los órganos más sensibles, es maravillosamente preciso y delicado, involucrando simultáneamente un número enorme de procesos diversos.

Recordemos que la temperatura constante (endotermia) y relativamente elevada de los mamíferos y aves les permite mantener unos niveles intensos y constantes de metabolismo. En determinadas circunstancias esta temperatura puede subir con la fiebre. El estado febril se produce como respuesta a ciertas agresiones al organismo debidas, por ejemplo, a una infección bacteriana. En este estado la temperatura corporal se sitúa muy cerca del límite superior letal, lo que le permite que todas las reacciones químicas, incluidas las que se producen para combatir la agresión, se realicen a una velocidad mucho mayor y, por tanto, con más eficacia. En esta situación el termostato corporal se sitúa a una temperatura más alta de lo normal, en general, próxima a 39 °C en el

exterior del cuerpo y a 41 °C en el interior. A esta temperatura el cuerpo reacciona frente al ambiente consecuentemente con lo visto más arriba. Si la persona con fiebre está en un entorno térmicamente neutro para una temperatura corporal normal, entonces siente frío porque su temperatura corporal es más elevada y necesita un entorno más caliente. Por ello, se producen escalofríos, para generar calor y mantener la temperatura febril. Cuando el estado febril remite, una abundante exudación facilita la vuelta a la temperatura ordinaria, ya que es necesario disipar una gran cantidad de calor del cuerpo para reducir su temperatura en dos o tres grados.

De lo expuesto anteriormente se deduce que el coste energético de la endotermia u homeotermia es elevado, comparado con el de los animales ectotermos o poiquilotermos. En consecuencia, las tasas metabólicas en reposo de ambos grupos de animales difieren notablemente, tal como se ha visto en el capítulo 7.

Ejemplo. Consumo energético derivado del consumo de agua. Es bien sabido que el consumo diario de una cantidad adecuada de agua es imprescindible para la salud. Veamos ahora que también tiene gran importancia en la regulación energética del cuerpo humano. Ya hemos examinado el importante papel que juega la transpiración, cutánea o en los pulmones, en el balance térmico. Vamos a examinar ahora la cuestión del gasto energético debido a la temperatura del agua consumida.

Supongamos que una persona consume diariamente dos litros de agua, igual a dos kg, que está a una temperatura de 20 °C. Al poco tiempo de ingerirla, el agua alcanza dentro del cuerpo la temperatura interior de 37 °C. La energía necesaria para este incremento de temperatura del agua ha sido suministrada por el cuerpo, mediante el consumo de reservas. Vamos a calcular cuánta energía se ha consumido. Como la capacidad calorífica del agua es 1 cal/g °C, igual a 1 kcal kg⁻¹ °C⁻¹, y el incremento de temperatura en este ejemplo es de 17 °C, obtenemos que el consumo es: $2 \times 1 \times 17 = 34$ kcal. Si el agua que se bebe, en lugar de estar a 20 °C, está más fría, por ejemplo, a 5 °C, el consumo energético es de 64 kcal, que constituyen el 2,5 % del consumo metabólico diario de la persona que venimos utilizando como ejemplo. Nótese que se trata de una cantidad significativa.

9.6.3 La termorregulación en el reino animal

La diversidad del reino animal es inmensa, y en él los procesos de intercambio energético y de adaptación a la temperatura no han sido estudiados tan exhaustivamente como en la especie humana. Quizá por esta razón no resulta

fácil clasificar y sistematizar los comportamientos. No obstante, algunos ejemplos nos dan idea de la riqueza de la biodiversidad en este contexto.

Acabamos de estudiar el caso de la especie humana, ejemplo de especie endoterma, como el resto de los mamíferos y aves, capaces de mantener su temperatura corporal entre unos límites muy precisos, con independencia de la temperatura ambiente. El resto de los seres vivos se consideran poiquiloterms, adaptando su temperatura corporal a la del ambiente.

La vida comenzó sobre la superficie de la Tierra hace más de 3.500 millones de años, y los mamíferos y las aves evolucionaron desde otras especies, los reptiles, hace unos 200 millones de años. De modo que durante el 94 % del tiempo biológico sobre la Tierra sólo existieron poiquiloterms y únicamente durante este último 6 % de tiempo biológico una pequeña fracción de especies es capaz de mantener su temperatura interna. Sin embargo, muchos poiquiloterms utilizan también procedimientos para alterar su metabolismo y su temperatura, frente a las variaciones del ambiente. Los procesos vitales implican redistribuciones de energía a velocidades que dependen de la temperatura. Por ello, es de esperar que, con la creciente complejidad de los seres vivos, aparezcan medios de ejercer algún tipo de control sobre el ambiente térmico que afecta a sus células. En realidad, pocos poiquiloterms se adaptan totalmente a la temperatura exterior. Normalmente, utilizan ciertos medios para seleccionar el ambiente térmico y, por tanto, la temperatura de sus tejidos.

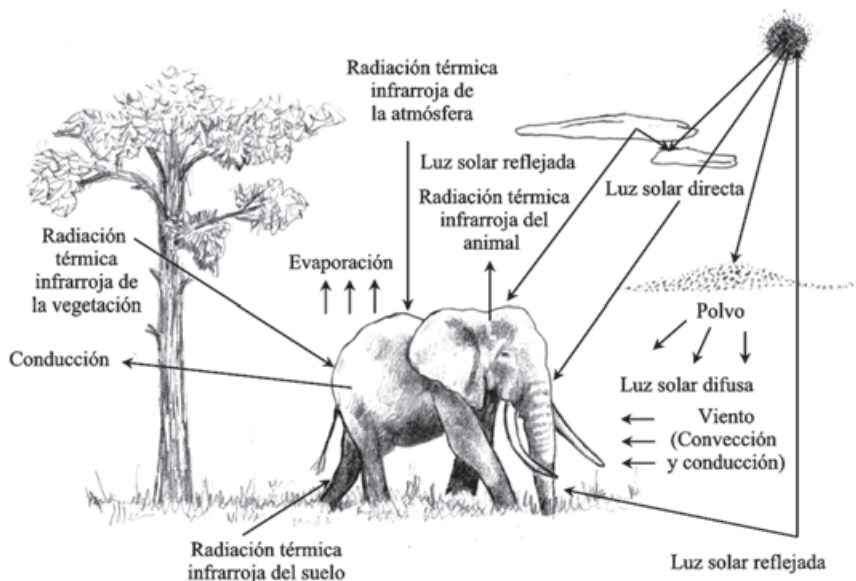


Fig. 9.14. Esquema de los diversos mecanismos de transferencia de calor entre un animal y su entorno.

Existe una diferencia fundamental en las tasas metabólicas de los animales endotermos o de “sangre caliente” y los ectotermos o de “sangre fría”. En todos los casos la tasa metabólica depende del tamaño, tal como se ha comentado en el capítulo 7.

Algunas especies de ectotermos, como muchos peces, viven en realidad en ambientes térmicos muy estables y no soportan grandes variaciones en la temperatura del agua. Con frecuencia, las especies que migran desde el mar río arriba para la reproducción, como la lamprea *Petromyzon marinus*, están buscando condiciones térmicas más benignas para esa función. El desarrollo de sus embriones sólo tiene lugar en el rango de temperaturas entre 18 y 23 °C, mientras que pueden desovar entre 11 y 25 °C, y la temperatura óptima para la vida de las lampreas adultas es de 13 °C. El escarabajo *Oncopeltus* presenta un límite inferior de temperatura de 5 °C para la supervivencia de los huevos, de 14 °C para el desarrollo embrionario y de 18 °C para su existencia como adultos.

Algunos invertebrados, entre ellos ciertos moluscos e insectos subárticos, son capaces de tolerar la congelación de los fluidos extracelulares y continuar vivos con hasta un 65 % del agua corporal congelada. Algunas especies de rana y de crías de tortuga también son capaces de disminuir el punto de congelación del agua de su organismo hasta unos -6 °C (véase el capítulo 15), aumentando la cantidad de glucosa disuelta en los fluidos corporales. Este comportamiento, con distintos mecanismos, también es frecuente en varias especies de peces antárticos.

Los lagartos regulan la temperatura de su cuerpo mediante la adopción de determinadas posturas, la orientación con respecto a la luz solar y la selección del microclima. Una postura erguida disminuye la absorción de calor de un suelo caliente. También jadean para eliminar calor por evaporación. Van alternativamente de lugares soleados a sombreados, para mantener la temperatura corporal en los límites adecuados. Algunos regulan la absorción de calor por radiación variando el color de la piel. Ciertos reptiles de gran tamaño, como las pitones, elevan la temperatura de su cuerpo para incubar sus huevos mediante una actividad muscular intensa.

Muchos insectos voladores, como las mariposas, polillas, abejas y escarabajos, han de alcanzar cierta temperatura en el sistema nervioso y en los músculos para poder volar. Para ello, generan calor acelerando el metabolismo mediante movimientos musculares o mediante reacciones químicas de combustión. Algunas polillas, para volar, generan calor endotérmicamente, a partir de su grasa corporal, elevando su temperatura hasta 36 °C en un ambiente a 10 °C. Las abejas calientan su tórax mediante contracciones musculares.

En la época de incubación este calor se transmite en las obreras al abdomen para permitir esa función, pero ese calor se mantiene en el tórax, activando los músculos del vuelo, sin transmitirse al abdomen, durante la búsqueda de alimento. En el desierto, las abejas regulan la temperatura del cuerpo, y especialmente de la cabeza, regurgitando gotillas de néctar de las que se evapora el agua. Las abejas melíferas y las termitas mantienen en el panal o en el nido una temperatura prácticamente constante mediante la actividad muscular, el agrupamiento de individuos, la traída de aguas para facilitar el enfriamiento por evaporación y el aleteo para acelerar la evaporación.

Las cigarras son otro buen ejemplo de la influencia de la temperatura en el comportamiento de los poiquiloterms. El rango de temperaturas que necesitan para realizar actividades especializadas es más estrecho que para las funciones más simples. Así, para el canto precisan de 31 a 35 °C, para el vuelo, de 20 a 37 °C, para caminar, de 13 a 40 °C, y para alimentarse de 10 a 43 °C.

Los grandes peces nadadores de largas distancias, como los atunes, mantienen sus músculos rojos, responsables del movimiento continuado, a unos 30 °C en temperaturas del agua próximas a 10 °C, mientras que la temperatura de la cola es muy parecida a la del agua. Los tiburones también mantienen la temperatura de la cabeza hasta 14 °C por encima de la temperatura del agua.

Todos los animales homeotermos han desarrollado estrategias para facilitar el mantenimiento de la temperatura corporal. Así, los mamíferos de gran tamaño que viven en climas calurosos, como los camellos, jirafas, elefantes e hipopótamos, poseen una piel muy gruesa, con una gran capacidad calorífica, que almacena el calor durante el día. Ese calor no pueden transferirlo al entorno mediante los mecanismos habituales de convección, conducción y radiación porque la temperatura ambiente es muy elevada. Tampoco lo transfieren mediante la evaporación de agua (transpiración) porque ésta puede escasear. De modo que almacenan el calor en la piel y lo irradian al entorno durante la noche, aprovechando que ésta es más fresca. Mediante este mecanismo evitan el sobrecalentamiento de los órganos internos. La temperatura de la piel de un camello puede oscilar desde 34 °C, durante la noche, hasta 40 °C en las horas de sol. Las tortugas y muchos mamíferos extienden saliva y orina sobre la piel para aliviar el sobrecalentamiento mediante la evaporación.

En ambientes fríos el calor corporal se aísla mediante las plumas, el vello y la grasa subcutánea. Se ha argumentado que la transición del metabolismo lento de los reptiles al metabolismo rápido de las aves fue posible gracias al aislamiento térmico proporcionado por el plumaje. La erección de las plumas o el vello produce un mejor aislamiento en ambientes fríos al aumentar el

grosor de la capa de aire pegada a la piel, que hace de aislante. El hipotálamo controla esta función, que también se produce por reflejos espinales. En la especie humana este mecanismo es la “carne de gallina”, probable reminiscencia de cuando el vello era más abundante. Sin embargo, estos reflejos no se producen sólo como respuesta al frío, sino también ante una agresión.

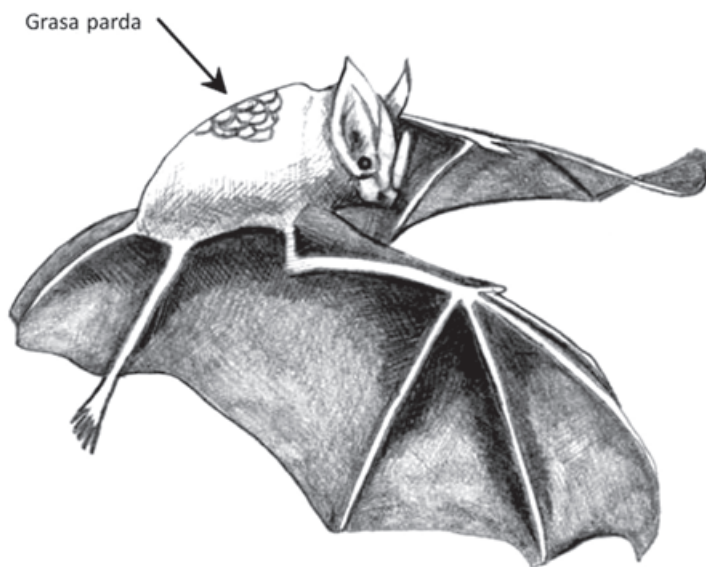


Fig. 9.15. Situación de la grasa parda en un murciélago. Mediante la metabolización de la grasa parda, un animal hibernador puede generar calor sin necesidad de realizar simultáneamente ejercicio muscular.

Muchos animales entran en un estado de letargo ante situaciones climáticas adversas, de calor, frío o sequía. Los ciliados y muchos invertebrados acuáticos se enquistan. El pez pulmonado pasa la temporada seca envuelto en un capullo de barro. Algunas ranas pasan el invierno sumergidas en el barro y otras pueden soportar así varios años de sequía. El torpor diurno les ahorra energía a los murciélagos y colibríes. Algunos mamíferos hibernan, reduciendo su temperatura corporal unos pocos grados por encima de la fría temperatura ambiente. Su temperatura corporal puede alcanzar los 2 °C. Sólo unas pocas clases de mamíferos, monotremas, insectívoros, roedores y murciélagos son capaces de una auténtica hibernación. Otros grandes mamíferos, como los osos, pueden pasar largos períodos de tiempo sin alimentarse, pero su temperatura no baja de 31 °C. Algunos hibernadores, como la ardilla terrestre *Spermophilus*, incrementan notablemente su grasa corporal antes de aletargarse. Los mamíferos hibernadores generan calor sin necesidad de esfuerzo muscular para mantener su temperatura corporal o para aumentarla rápidamente cuando despiertan, mediante el metabolismo de un tejido especial que

poseen, el tejido adiposo pardo. Otras especies, como el hámster *Mesocricetus*, no adquieren grasa, pero construyen un nido repleto de alimentos. Durante la hibernación, el corazón continúa latiendo a una temperatura de 3 °C y el ritmo cardíaco disminuye ostensiblemente. El corazón de un mamífero no hibernante se detiene a 16 °C. El metabolismo basal de una marmota durante la hibernación es de 0,1 W/kg, mientras que en estado activo es de 12 W/kg, 120 veces mayor. Se estima que la hibernación ahorra cerca del 90 % de la energía necesaria para la supervivencia.

9.7 Ejercicios propuestos

Ejercicio 9.1 Hallar los calores específicos c_v y c_p de un gas sabiendo que su masa molecular es 30 g/mol y que su coeficiente adiabático $\gamma = c_p / c_v = 1,4$.

$$\text{Sol.: } c_v = 693 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1} \quad c_p = 970 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$$

Ejercicio 9.2 Hallar el calor específico a presión constante del a) neón, del b) monóxido de carbono y del c) vapor de mercurio.

$$\text{Sol.: a) } 1.025 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1} \text{ b) } 1.040 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1} \text{ c) } 103 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$$

Ejercicio 9.3 En un recipiente cerrado de 2 l de capacidad hay 12 g de nitrógeno a 10 °C. Después de calentar el recipiente, la presión sube a 10^4 mmHg. ¿Qué cantidad de calor se ha comunicado al gas para calentarlo?

$$\text{Sol.: } 4,15 \text{ kJ}$$

Ejercicio 9.4 En un recipiente cerrado de 2 l de capacidad hay nitrógeno cuya densidad es $\rho = 1,4 \text{ kg/m}^3$. ¿Qué cantidad de calor hay que ceder al nitrógeno para que en estas condiciones su temperatura aumente en 100 K?

$$\text{Sol.: } 208 \text{ J}$$

Ejercicio 9.5 Un mol de O_2 sufre las siguientes transformaciones. Inicialmente ocupa un volumen V , a una temperatura de 300 K y a una presión de 1 atm (estado A). A continuación aumenta su presión a volumen constante hasta que su presión es 2 atm (estado B). Posteriormente, se expande a presión constante hasta duplicar su volumen (estado C). Después, su presión disminuye a volumen constante hasta 1 atm (estado D). Finalmente, vuelve al estado A inicial mediante una compresión a presión constante en la que el volumen disminuye de $2V$ a V . Calcular las transferencias de calor Q , los trabajos W realizados y las variaciones de energía interna ΔE en cada uno de estos procesos y en el ciclo completo.

Sol.: a) Del estado A al estado B: $Q = 750 \text{ R}$; $W = 0$; $\Delta E = 750 \text{ R}$

b) Del estado B al estado C: $Q = 2.100 \text{ R}$; $W = 600 \text{ R}$; $\Delta E = 1.500 \text{ R}$

c) Del estado C al estado D: $Q = -1.500 \text{ R}$; $W = 0$; $\Delta E = -1.500 \text{ R}$

d) Del estado D al estado A: $Q = -1.050 \text{ R}$; $W = -300$; $\Delta E = -750 \text{ R}$

e) En el ciclo: $Q = 300 \text{ R}$; $W = 300 \text{ R}$; $\Delta E = 0$

Ejercicio 9.6 1 kg de aire que se encuentra a 30°C de temperatura y a una presión de 1,5 atm se expande adiabáticamente hasta que su presión es 1 atm. Hallar: a) el grado de expansión, b) la temperatura final y c) el trabajo realizado por el gas sobre el entorno al expandirse.

Sol.: a) $V_f / V_i = 1,33$ b) $T_f = 270 \text{ K} = -3^\circ\text{C}$ c) $W = 23 \text{ kJ}$

Ejercicio 9.7 Obtener, mediante sustitución en la ecuación (9.21), o bien a partir de la ecuación del primer principio, una expresión para el trabajo adiabático en función del incremento de temperatura del proceso.

Sol.: $W = -C_v \Delta T$

Ejercicio 9.8 Un recipiente contiene gas helio a 1 atm de presión y 20°C de temperatura. Calcular a) el número de moles de helio y b) la energía interna del gas.

Sol.: a) 1,66 moles b) 6.065 J

Ejercicio 9.9 Calcular el incremento de energía interna que experimentan 200 g de agua cuando se calientan desde 20°C hasta 80°C , suponiendo que el volumen permanece constante.

Sol.: 50.208 J

Ejercicio 9.10 Se deja caer un recipiente térmicamente aislado y lleno de agua desde cierta altura. Despreciando la capacidad calorífica del recipiente frente a la del agua, ¿desde qué altura debe caer para que su temperatura se eleve en 1°C como consecuencia del choque con el suelo?

Sol.: 426 m

Ejercicio 9.11 Dos moles de gas nitrógeno a 1 atm y 20°C se calientan hasta una temperatura de 100°C . a) ¿Qué cantidad de calor se ha transferido al gas si permanece constante su volumen? b) ¿Y si permanece constante la presión? c) ¿Qué trabajo realiza el gas en este último caso?

Sol.: a) 1.660 J b) 2.330 J c) 670 J

9.8 Referencias

- Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. Oxford Univ. Press, 2000
- Bligh, J., Clousley-Thompson, J.L. y Macdonald, A.G. *Environmental Physiology of Animals*. Blackwell, 1976
- Eckert, R.; Randall, D.; Burggren, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998
- Guyton, A.C. *Tratado de Fisiología Médica*. Importecnica, 1977
- Irving, L. Adaptations to cold, *Scientifica American*, 214 (1966)
- Ladd Prosser, P. *Environmental and Metabolic Animal Physiology*. Wiley-Liss, 1991
- Landau, L.D. *Curso de Física General*, Mir, 1984
- Mathews, C.K., van Holde, K.E. y Ahern, K.G.: *Bioquímica*. Addison-Wesley, 2002
- Patton, H.D., Fuchs, A.F., Hille, B., Scher, A.M. y Steiner, R.: *Textbook of Physiology*. Saunders, 1989
- Savéliev, I.V.: *Curso de Física General*. Mir, 1989
- Thibodeau, G.A. y Patton, K.T.: *Estructura y función del cuerpo humano*. Harcourt Brace, 1998
- Zamora Carranza, Manuel: *Un estudio de los sistemas termodinámicos*. Eds. Univ. de Sevilla, 1998
- Zemansky, M.W. y Dittman, R.H.: *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, 1981
- Volkenshtein, M.V.: *Biophysics*. Mir, 1983

Capítulo 10. Procesos espontáneos: segundo principio de la Termodinámica

10.1 Los cambios espontáneos

En este capítulo se explica el origen de los cambios físicos y químicos que se producen espontáneamente en la naturaleza. Algunos procesos ocurren de forma natural y otros no. Por ejemplo, un cuerpo caliente se enfría hasta alcanzar la temperatura del entorno, un gas se expande hasta ocupar todo el volumen disponible, a cierta temperatura el hidrógeno y el oxígeno reaccionan formando agua. Sin embargo, los procesos contrarios no se producen espontáneamente. Hay algo en la naturaleza que determina la dirección espontánea de los procesos, la dirección en que se producen de modo natural. Para que uno de estos procesos evolucione en dirección contraria es necesario realizar trabajo externo sobre el sistema. Por ejemplo, un gas se puede comprimir en un volumen más pequeño mediante el trabajo de un pistón, un cuerpo puede enfriarse cediendo energía al entorno mediante una máquina frigorífica, que funciona mediante trabajo mecánico aportado desde el exterior, y el agua puede descomponerse en hidrógeno y oxígeno mediante el trabajo eléctrico de una pila electrolítica.

Un proceso se produce espontáneamente cuando un sistema está fuera del equilibrio. El cambio espontáneo es, precisamente, el proceso de aproximación a un estado de equilibrio. Veremos a continuación que la dirección del cambio en un sistema aislado viene determinada por una nueva magnitud: **la entropía**. En los sistemas que no están aislados, pero están a temperatura y presión constantes, la dirección del cambio espontáneo depende de otra magnitud: **la energía libre de Gibbs**, que es especialmente importante en los procesos biológicos y químicos.

El primer principio de la Termodinámica determina qué tipos de procesos están permitidos en un sistema aislado: aquellos en que se conserva la energía interna. Sin embargo, el primer principio no aporta ninguna clave sobre la dirección de los procesos. Por ejemplo, supongamos que tiene lugar un proceso espontáneo entre un sistema y su entorno. El sistema, junto con su entorno, constituyen a su vez un “gran sistema aislado”, de modo que su energía interna permanece constante en el proceso. En consecuencia, si la energía interna del sistema disminuye, la del entorno aumenta en la misma cantidad. Por tanto, el proceso espontáneo evoluciona, en este ejemplo, hacia una disminución de energía interna del sistema y hacia un incremento de la energía interna del entorno. El proceso es tan espontáneo para el sistema, cuya energía interna disminuye, como lo es para el entorno, cuya energía interna aumenta, de modo que el signo de la variación de la energía interna no determina cuál es su dirección.

Los procesos espontáneos en un sistema aislado no producen un cambio de la energía interna, sino una redistribución de la energía. En la figura 10.1 se presenta un ejemplo.

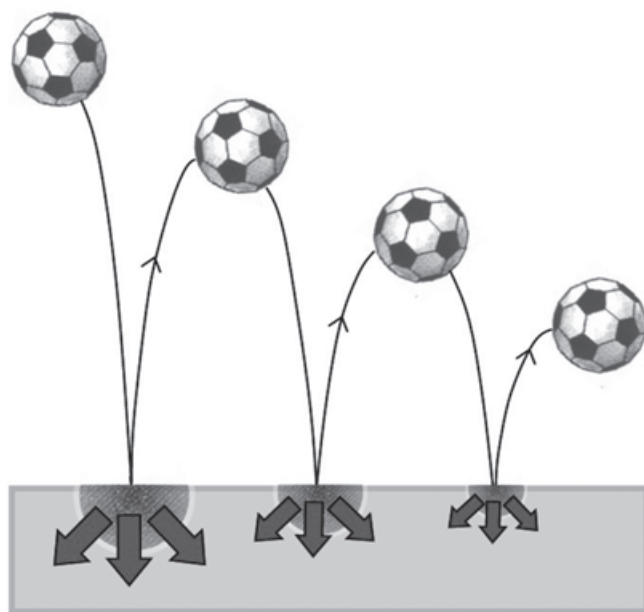


Fig. 10.1. La dirección del cambio espontáneo en un proceso natural puede observarse en una pelota botando en el suelo. En cada bote, parte de su energía mecánica se disipa en el movimiento térmico de los átomos del suelo y esa energía se dispersa, por lo que cada vez la pelota alcanza menor altura. El proceso inverso, por el que la energía térmica del suelo se concentraría en la pelota haciéndola botar a mayor altura, nunca se ha observado a escala macroscópica.

El primer principio nos sirvió para caracterizar el calor y el trabajo como formas de intercambiar energía entre sistemas distintos. **El segundo principio establece las diferencias, bastante sutiles, entre las dos formas de intercambio de energía.** Llegaremos a la conclusión de que el trabajo es una forma más “útil” y el calor una forma más “degradada” de energía en tránsito. Adicionalmente, el segundo principio permite distinguir rigurosamente los *procesos reversibles de los irreversibles*. Entre estos últimos se encuentran todos los procesos espontáneos o naturales.

El segundo principio permite comprender las leyes de la evaporación o la fusión (las transiciones de fase), que se estudian en el capítulo siguiente, o las del equilibrio químico y predecir la evolución de las reacciones químicas. El segundo principio proporciona también importantes herramientas conceptuales para estudiar a los seres vivos, que son las estructuras con mayores niveles de complejidad que conocemos.

Debe subrayarse que los principios de la termodinámica se derivan del análisis de infinidad de experimentos, en los que siempre se cumple su validez, y no pueden deducirse de las leyes de la Mecánica. Sin embargo, una vez enunciados y analizados sirven para predecir el comportamiento de muchos fenómenos nuevos.

10.2 Formulaciones del segundo principio de la Termodinámica para los procesos reversibles

En primer lugar, vamos a caracterizar los **procesos reversibles e irreversibles**. Un proceso reversible es una evolución cuasiestática de un sistema, que se produce de modo que los estados intermedios son estados de equilibrio, que se pueden recorrer en una dirección o en la contraria. En un proceso reversible no se producen efectos disipativos, tales como la transmisión de calor desde el sistema a su entorno, debida al rozamiento. Un ejemplo de proceso reversible estudiado en el capítulo anterior es la compresión isoterma de un gas encerrado en un cilindro, que está en contacto con un foco térmico. Una compresión infinitesimal del gas producida por la fuerza externa da lugar a una transferencia, también infinitesimal, de calor desde el gas hacia el foco. Este proceso también puede evolucionar en sentido contrario, volviendo todo el sistema a la situación inicial, sin que se produzca ningún otro cambio en el entorno: una transferencia de calor infinitesimal desde el foco al gas provoca una expansión de este último, a temperatura constante, realizándose un trabajo sobre el entorno opuesto al que produjo la compresión. Los procesos reversibles son, por tanto, procesos ideales, algo parecido al péndulo ideal o el móvil sin rozamiento en la Mecánica. En un

laboratorio se pueden conseguir procesos aproximadamente reversibles que nos permiten deducir las leyes que son aplicables también a los procesos reales.

Los procesos que no cumplen las anteriores condiciones son *irreversibles*. Vamos a citar algunos cuya irreversibilidad es notoria: la expansión libre de un gas, la agitación de un líquido viscoso, la conducción de calor entre dos sistemas a diferente temperatura, la formación de nuevos compuestos químicos y, por tanto, cualquier reacción química, la mezcla o difusión de sustancias, la disolución de un sólido en un líquido y la ósmosis. Algunos de ellos se estudian detalladamente en los siguientes capítulos, analizándose los aspectos concretos de su irreversibilidad. En los procesos que se realizan espontáneamente en la naturaleza y, en particular, en la materia viva, siempre aparecen situaciones comparables a las anteriores, de modo que puede afirmarse que todos los procesos naturales son irreversibles.

Existen distintas formulaciones del segundo principio de la Termodinámica. Más adelante, al estudiar las propiedades de las máquinas térmicas, veremos que estos enunciados son completamente equivalentes. Los dos primeros hacen referencia a estas máquinas. Ello no es extraño, ya que el segundo principio se dedujo inicialmente, a finales del siglo XIX, estudiando las propiedades y los límites de eficiencia de las máquinas de vapor. Por esta razón, se refieren a procesos cíclicos, ya que dichas máquinas funcionan normalmente repitiendo reiteradamente algún proceso. Sin embargo, las consecuencias del segundo principio son totalmente generales, igual que las del primero, y de enorme utilidad en la ciencia, más allá de la comprensión de las máquinas.

En la figura 10.2 se representa esquemáticamente el funcionamiento de una máquina de vapor.

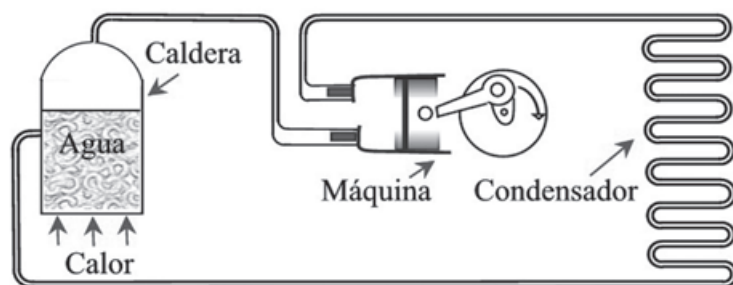


Fig. 10.2. Esquema del funcionamiento de una máquina de vapor. El calor producido por un combustible hace hervir el agua de la caldera, produciéndose vapor de agua a presión. El vapor se inyecta al cilindro de la máquina, moviendo con fuerza el pistón y produciendo, por tanto, trabajo mecánico. En este último proceso el vapor sufre una disminución de presión y un enfriamiento. Desde el cilindro el vapor fluye al condensador, donde se transforma en líquido, cediendo calor al entorno, y el agua vuelve a la caldera.

El calor del combustible que utiliza la máquina calienta la caldera haciendo hervir el agua y aumentando la presión del vapor, que sirve para producir trabajo mecánico en el pistón. El vapor que sale del pistón, ya más frío, se acaba de enfriar en el serpentín llamado condensador y se licúa. Por el condensador se elimina el calor “sobrante” al ambiente. Finalmente, el agua se vuelve a inyectar, con ayuda de una bomba, en la caldera.

William Thomson, también conocido como Lord Kelvin (1824-1907), y Max Planck (1858-1947) expresaron el segundo principio mediante enunciados parecidos, que actualmente se han reunido en la llamada **formulación de Kelvin-Planck: No es posible construir un dispositivo que, funcionando cíclicamente, tenga como único resultado la conversión completa de calor en trabajo.**

Ya hemos visto anteriormente, en la sección 9.3, al estudiar la expansión isoterma de un gas ideal en contacto con un foco térmico, que la conversión completa de calor en trabajo mecánico es posible. Sin embargo, si realizamos ese proceso en sentido inverso, hasta completar un ciclo, hay que realizar un trabajo que es igual al producido por el proceso directo, y que se convierte íntegramente en calor, que vuelve al foco. Por tanto, el funcionamiento cíclico de dicho dispositivo no es capaz de convertir calor en trabajo. Más adelante estudiaremos el ciclo de Carnot, que convierte calor en trabajo, pero a expensas de disipar una parte del calor en un foco frío. En la máquina de vapor de la figura 10.2 puede verse que parte del calor que suministra la caldera al sistema vuelve al entorno por el condensador.

Rudolf Clausius (1822-1888) expresó el segundo principio de modo aparentemente muy distinto mediante el enunciado, conocido como **formulación de Clausius: No es posible construir un dispositivo que, funcionando cíclicamente, tenga como único resultado transferir calor de un foco frío a un foco caliente.**

Análogamente al caso anterior, existen dispositivos que transfieren calor de un foco frío a un foco caliente, por ejemplo los frigoríficos, pero a expensas del aporte desde el exterior de otro resultado, como es la realización de un trabajo externo en el ciclo correspondiente. También con el estudio del ciclo de Carnot, conoceremos este tipo de máquinas.

Formulación mediante la entropía

Las anteriores formulaciones del segundo principio son muy útiles en la ingeniería, pero su utilización en problemas de otra índole resultaría muy complicada si no se pudiese expresar en una forma más general, sin menciones a máquinas térmicas y procesos cíclicos. El segundo principio de la

Termodinámica puede desarrollarse alternativamente a partir del concepto de entropía, que fue también introducido por Clausius. **La entropía es una nueva función de estado**, que permite distinguir los procesos reversibles de los irreversibles, y predecir la dirección de los cambios espontáneos. En la sección siguiente se define la entropía en el caso de un gas ideal y se generaliza este concepto a cualquier sistema. Veremos con más detalle que el segundo principio puede formularse mediante el enunciado: **cuando tiene lugar un proceso irreversible en un sistema aislado, crece la entropía del sistema, mientras que si el proceso es reversible, la entropía no cambia**. El significado microscópico de la entropía se describe en el capítulo 12, “Teoría Cinética de los gases”.

10.3 La variación de entropía

Vamos a ver, en primer lugar, que la entropía aparece de un modo muy natural en los gases ideales. Supongamos que un gas ideal evoluciona desde cierto estado inicial *i* hasta un estado final *f*. Escribamos la ecuación (9.3) del primer principio despejando el calor transferido δQ :

$$\delta Q = dE + pdV \quad (10.1)$$

A continuación sustituimos dE y p por sus valores, de acuerdo con las ecuaciones de estado térmica y calórica del gas ideal (8.7) y (9.9), y dividimos por T ,

$$\frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Obsérvese que el segundo miembro es elementalmente integrable, ya que las variables están separadas en cada sumando. Por tanto, el primer miembro también ha de ser integrable, entre el estado inicial *i* y el estado final *f*:

$$\int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = C_v \int_i^f \frac{dT}{T} + nR \int_i^f \frac{dV}{V} = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (10.2)$$

Se ha resaltado que el cálculo debe efectuarse a lo largo de un proceso reversible, indicado con el subíndice $_{rev}$. En el ejemplo anterior, de un gas ideal, es obvio que la integral se ha efectuado, efectivamente, a lo largo de una trayectoria reversible. De lo contrario, los estados intermedios entre el inicial y el final no serían estados de equilibrio, los valores de T y V no estarían determinados a lo largo de la trayectoria recorrida y la integral no tendría ningún sentido. Esta cuestión es especialmente importante en relación con el segundo principio, ya que, como veremos, éste permite distinguir los procesos

reversibles de los irreversibles. El resultado anterior indica que la integral es la diferencia entre los valores que adopta cierta función en el estado final f y en el estado inicial i , y que no depende del proceso concreto que ha seguido el gas para ir de un estado a otro. Denominamos **entropía** a esta función y la designamos con la letra S :

$$\int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \int_i^f dS = S(f) - S(i) \quad (10.3)$$

Es obvio, por tanto, que la entropía S es una función de estado y que su variación en un proceso infinitesimal reversible es:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (10.4)$$

Nótese que, aunque la transferencia de calor del sistema al entorno δQ depende del tipo de proceso que realiza, al dividir esta magnitud por la temperatura absoluta T , obtenemos una nueva magnitud dS , que ya no depende del proceso, sino únicamente del estado final y del estado inicial. De esta expresión se deduce, despejando δQ , que en un proceso reversible infinitesimal se verifica que:

$$(\delta Q)_{rev} = TdS \quad (10.5)$$

Al ser la entropía una función de estado, su incremento en un ciclo es cero. Por tanto:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = 0 \quad (10.6)$$

Esta expresión se conoce como **teorema de Clausius**.

La expresión (10.2) permite, por tanto, calcular la variación de entropía de un gas ideal en cualquier proceso que realice, siempre que conozcamos su estado inicial y su estado final, independientemente de que dicho proceso haya sido reversible o irreversible, como corresponde a una función de estado.

Formulación del segundo principio de la Termodinámica mediante la entropía

Cuando se trata de otros sistemas que no son gases ideales, la existencia de la función entropía no puede deducirse directamente, pero se deriva de la evidencia empírica. La formulación axiomática del segundo principio de la Termodinámica afirma que **en cualquier sistema que realice un proceso**

reversible, la transferencia de calor desde el entorno al sistema, dividida por la temperatura absoluta, que puede variar a lo largo del proceso, es igual al incremento de una función del estado del sistema, que llamamos su entropía.

La existencia del segundo principio permite escribir la ecuación (9.3) de la conservación de la energía o del primer principio para procesos reversibles mediante la expresión:

$$dE = \delta Q - \delta W = TdS - pdV \quad (10.7)$$

en la que se ha sustituido dQ por su valor TdS , derivado del segundo principio (10.5).

En el capítulo anterior se han estudiado los procesos adiabáticos en un gas ideal. Los anteriores razonamientos y la relación (10.4) permiten destacar que *los procesos adiabáticos reversibles en un gas ideal y en cualquier otro sistema son procesos en los que se conserva la entropía.*

10.3.1 Unidades de entropía

Las dimensiones de la entropía se deducen directamente de la expresión (10.4) y son de energía dividida por temperatura absoluta.

$$[S] = ML^2T^{-2}K^{-1}$$

Las unidades correspondientes en el sistema SI son julios por grado Kelvin (J/K), coincidiendo con las de la capacidad calorífica. No reciben ningún nombre especial.

Ejemplo. *Calculemos ahora la variación de entropía en un caso práctico, por ejemplo, en la expansión isoterma de un gas ideal. En el capítulo 8 habíamos obtenido el trabajo realizado cuando un mol de gas ideal se expande hasta doblar su volumen, a temperatura ambiente (300 K). El resultado era:*

$$W = RT \ln \frac{2V}{V} = 1.730 \text{ J}$$

El calor absorbido es el mismo, 1.730 J, de acuerdo con la expresión (9.5) para un proceso isoterma de un gas ideal.

El incremento de entropía del foco puede calcularse con la expresión general (10.3), que es muy simple en este caso, al ser constante la temperatura. Recordemos que un foco térmico es un sistema que puede absorber o ceder calor reversiblemente, sin cambiar de temperatura.

$$\Delta S_{\text{foco}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T} = \frac{-1730}{300} = -5,8 \text{ J/K}$$

El resultado es negativo porque el foco pierde calor. El incremento de entropía del gas ideal se calcula mediante la expresión (10.2), y resulta, teniendo en cuenta que la temperatura es constante:

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 8,3 \ln 2 = 5,8 \text{ J/K}$$

Obtenemos, por tanto, que la entropía que pierde el foco es exactamente igual a la entropía que gana el gas en este proceso. La variación total de entropía en el conjunto formado por el foco y el sistema es nula. Ésta es una importante característica de los procesos reversibles en sistemas aislados. Subrayemos que en el ejemplo anterior el sistema aislado, respecto de los intercambios de calor, es el formado por los dos subsistemas: el foco térmico y el gas.

10.3.2 Entropía y capacidad calorífica

La variación de entropía de un cuerpo debida a un cambio de temperatura puede determinarse mediante el conocimiento de su capacidad calorífica. Veamos los dos casos más útiles, en que dicha variación de temperatura se produce a volumen constante o, alternativamente, a presión constante. Hemos constatado en la sección anterior que se deduce del segundo principio de la Termodinámica que el calor transferido a un cuerpo en un proceso reversible infinitesimal puede expresarse mediante:

$$\delta Q = TdS$$

de donde se sigue que la capacidad calorífica a volumen constante C_v (9.8) queda en la forma:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{d}{dT} \right)_v TdS = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_v \quad (10.8)$$

Despejando dS de esta igualdad, obtenemos la variación infinitesimal de entropía en un proceso a volumen constante:

$$(dS)_V = \frac{C_V}{T} dT \quad (10.9)$$

En el caso de un gas ideal en general, en el que la capacidad calorífica a volumen constante es una función $C_V(T)$ de la temperatura, la integral de esta ecuación entre un estado inicial i y un estado final f , **con el mismo volumen**, expresa la variación de entropía que se ha producido entre dichos estados:

$$\int_i^f (dS)_V = S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_V(T)}{T} dT \quad (10.10)$$

Un cálculo completamente análogo permite obtener la fórmula correspondiente a la variación de entropía **entre dos estados a la misma presión** de un cuerpo:

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (10.11)$$

Esta expresión sólo difiere de la anterior en que aparece la capacidad calorífica a presión constante $C_p(T)$, en lugar de la capacidad calorífica a volumen constante.

Ejemplo. Variación de entropía de 50 g de oxígeno cuando su temperatura se eleva de 0 °C a 37 °C, a presión atmosférica. El oxígeno es un gas diatómico de modo que su capacidad calorífica molar a presión constante es igual a (tabla 9.1):

$$c_p = \frac{7}{2} R$$

siendo R la constante de los gases. Dado que el peso molecular del oxígeno es 32, el número de moles es $n = 50/32 = 1,56$ mol. El incremento de entropía se calcula mediante la expresión anterior (10.11), que en este caso es más simple, porque la capacidad calorífica no depende de la temperatura:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{C_p(T)}{T} dT = C_p \int_i^f \frac{dT}{T} = n \frac{7}{2} R \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Sustituyendo los datos, con las temperaturas en grados Kelvin, obtenemos:

$$\Delta S = 1,56 \times \frac{7}{2} \times 8,34 \ln \frac{310}{273} \approx 5,8 \text{ J/K}$$

10.4 El segundo principio para los procesos irreversibles

En estos capítulos de Termodinámica no nos habíamos ocupado hasta ahora más que de los procesos reversibles. Ahora vamos a estudiar con algún detalle los procesos irreversibles y veremos que el segundo principio de la Termodinámica permite obtener importantes conclusiones sobre ellos.

Antes de enunciar el segundo principio para procesos irreversibles, vamos a examinar un ejemplo.

Ejemplo. Cálculo de la variación de entropía en la expansión libre de un gas ideal. Suponemos que un mol de gas ideal se expande contra el vacío desde un volumen V hasta un volumen $2V$, en un cilindro que está térmicamente aislado del exterior. El primer principio de la Termodinámica permite concluir que la temperatura final es igual a la temperatura inicial, ya que el trabajo en el proceso es nulo, el calor intercambiado es nulo y, por tanto, la variación de energía interna es nula, puesto que en los gases ideales la energía interna depende únicamente de la temperatura del gas.

Ahora, para calcular la variación de entropía del gas, utilizamos la expresión (10.2). Hay que subrayar que dicha fórmula es válida para procesos reversibles y la estamos utilizando para un proceso irreversible ¿Está esto justificado? La justificación se basa en que la entropía es una función de estado y, por tanto, su variación sólo depende del estado final y del estado inicial, y no del tipo de proceso mediante el que se ha producido ese cambio de estado. Lo que hacemos, implícitamente, es imaginar cierto proceso reversible que une el estado inicial al estado final y calcular la variación de entropía a lo largo de ese proceso. En este caso es fácil imaginar dicho proceso reversible, que puede ser, por ejemplo, la expansión isoterma de un ejemplo anterior, en la que hay una transferencia de calor entre el sistema y el foco térmico. En general no es necesario saber cuál es dicho proceso, sino simplemente suponer que existe, y calcular la variación de entropía a partir del estado inicial y del estado final del sistema. En la figura 10.3 se representa simbólicamente mediante cruces el proceso real que realiza el gas y mediante una línea continua el proceso reversible asociado al cálculo de la variación de entropía que realizamos. Pero no olvidemos que dichas cruces no representan estados de equilibrio, porque en el proceso irreversible no resultan definidas las magnitudes termodinámicas de los estados intermedios. En definitiva, la variación de entropía del gas es:

$$\Delta S = n R \ln \frac{2V}{V} = R \ln 2$$

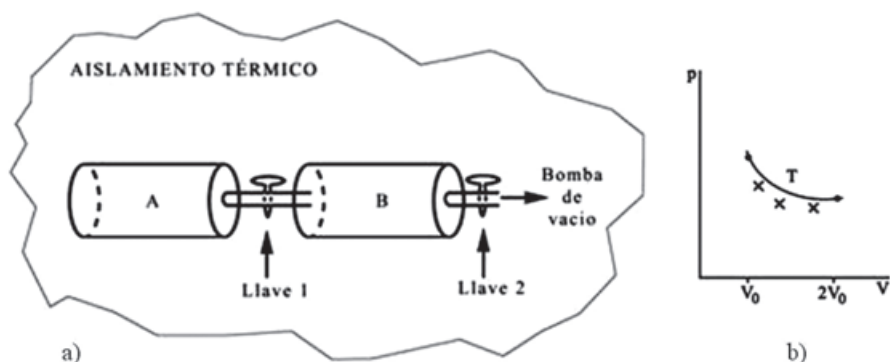


Fig. 10.3. Expansión libre de un gas térmicamente aislado desde un volumen V_0 hasta $2V_0$. (a) Inicialmente hay gas en el cilindro A y se ha vaciado, a través de la llave 2, el cilindro B. Al cerrar la llave 2 y abrir la llave 1, el gas se expande libremente y ocupa los volúmenes A y B. La entropía del gas aumenta en el proceso. (b) Este proceso no se puede representar en un diagrama, porque los estados intermedios no son de equilibrio y, por tanto, no tienen valores bien definidos de la presión y el volumen. No obstante, puede describirse simbólicamente mediante unas cruces, recordando que éstas no señalan estados de equilibrio. En el diagrama también se representa la curva de un proceso reversible que parte del mismo estado inicial y termina en el mismo estado final. Se trata de un proceso isoterma, ya que la temperatura inicial y final en el proceso de expansión libre es la misma.

El ejemplo conduce a un resultado muy notable, porque siendo nulos el trabajo, el calor y la variación de temperatura, se produce un aumento de la entropía del sistema. Este incremento se debe íntegramente a la irreversibilidad del proceso. Subrayemos que se ha producido un proceso irreversible en un sistema aislado y la entropía del sistema ha aumentado. Este proceso es muy simple y, por ello, es muy útil para analizar el significado microscópico de la entropía y su relación con el desorden, como veremos más adelante. Por otro lado, la expansión contra el vacío de un gas es análoga al proceso de mezcla de dos gases diferentes y a la disolución de una sustancia en otra distinta.

Análogamente puede calcularse la variación de entropía cuando tenemos un sistema aislado del exterior y compuesto por dos subsistemas (véanse los ejercicios 10.5 y 10.6). Calculando el incremento de entropía total como la suma algebraica de las variaciones de entropía de cada subsistema, se obtiene la misma conclusión: cuando se produce un proceso irreversible en un sistema aislado, la entropía total aumenta.

Puede demostrarse rigurosamente que el resultado tiene validez general: **cuando se produce un proceso irreversible en un sistema aislado, la entropía del sistema aumenta.** Este enunciado se conoce como segundo principio de la Termodinámica para procesos irreversibles, pero se deriva de los enunciados del segundo principio que hemos visto anteriormente.

En la literatura termodinámica suele decirse que en estos procesos ha aumentado la entropía del universo S_U . En efecto, como el sistema en cuestión está aislado del resto del universo, tal como hemos formulado el problema, el incremento de entropía que se ha producido es una contribución neta a un incremento de entropía de todo el universo. Podemos decir que la entropía del universo está constituida por la entropía de nuestro sistema más la entropía del resto del universo. Al aumentar la entropía de nuestro sistema, cuando está aislado del resto, aumenta la entropía del universo en esa misma cantidad.

Estos resultados pueden generalizarse como el principio del crecimiento de la entropía, que establece que el comportamiento de la entropía del universo como resultado de cualquier proceso es el siguiente:

$$\sum \Delta S \geq 0 \quad (10.12)$$

donde la igualdad se refiere a los procesos reversibles y la desigualdad a los irreversibles.

Este principio también se puede entender del siguiente modo: en un sistema aislado la cantidad de energía es constante y la entropía tiende a aumentar, mediante procesos espontáneos. Por tanto, el estado más estable del sistema es el de entropía máxima, compatible con la energía del sistema, que es constante. Ese estado es el de equilibrio térmico.

Debemos resaltar una vez más que no existe ningún impedimento para que la entropía de un subsistema pueda disminuir como resultado de cierto proceso, pero si se suman las variaciones de entropía de todos los subsistemas que intervienen en dicho proceso y conforman un sistema aislado, la variación total es positiva o nula.

La desigualdad de Clausius

Consideremos ahora un subsistema que está en contacto térmico y mecánico con el entorno, ambos a la misma temperatura T . Puede demostrarse que, si δQ es la transferencia de calor desde el subsistema al entorno, la variación de entropía del subsistema dS cumple la relación:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (10.13)$$

que es la **desigualdad de Clausius**, donde nuevamente la igualdad se refiere a un proceso reversible.

A partir de esta desigualdad puede demostrarse que **el trabajo máximo que realiza un sistema al efectuar un proceso desde un estado inicial**

hasta otro final es el que desarrolla a lo largo del camino reversible que enlaza los dos estados.

$$\delta W \leq dE - TdS \quad (10.14)$$

En esta expresión la igualdad corresponde a un proceso reversible y al mayor valor posible del trabajo. En cambio, el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno cuando se produce un proceso irreversible es menor que en el caso reversible, como indica la desigualdad.

10.4.1 La dirección del cambio espontáneo en sistemas no aislados: la energía libre de Gibbs

La variable natural para analizar los cambios espontáneos en un sistema es, como hemos visto, la entropía S . Sin embargo, cuando el sistema no está aislado, es conveniente introducir una nueva función, que indica la dirección del cambio espontáneo, sin necesidad de considerar los cambios que se producen en el entorno.

Consideremos ahora un sistema cerrado, es decir, en el que la cantidad de materia es constante, pero no aislado, de modo que puede intercambiar calor y trabajo con el exterior. El segundo principio nos dice que, en este caso, cuando se produce un proceso en el sistema, se cumple que:

$$\Delta S_s + \Delta S_{ent} \geq 0$$

la variación de entropía del sistema ΔS_s más la variación de entropía del entorno ΔS_{ent} debe ser mayor o igual que cero. Esta ecuación incluye las propiedades del entorno, que normalmente no conocemos en detalle. De modo que conviene expresarla en función únicamente de las propiedades del sistema.

Supongamos ahora que el sistema y el entorno están a presión y temperatura constantes, lo cual es frecuente en los procesos biológicos. Ya se ha empleado anteriormente el concepto de foco térmico, que permite comprender cómo un sistema en contacto con él evoluciona a temperatura constante. Supongamos que el sistema está en contacto al mismo tiempo con un foco de presión, es decir, con un entorno cuya presión permanece constante independientemente de las transferencias de trabajo que se hagan desde o sobre él. Ejemplos de foco de presión son la atmósfera o las aguas marinas o continentales a una profundidad cualquiera. En esta situación, la variación de entropía del entorno será el calor absorbido del sistema al entorno Q_{ent} dividido por la temperatura:

$$\Delta S_{ent} = \frac{Q_{ent}}{T} \quad (10.15)$$

El calor ganado por el entorno Q_{ent} es igual al calor cedido por el sistema Q_s , cambiado de signo, que es igual, de acuerdo con el primer principio, a la variación de energía interna más el trabajo realizado:

$$Q_{ent} = -Q_s = -(\Delta E_s + W) = -(\Delta E_s + p\Delta V)$$

Sustituyendo estas dos últimas expresiones en la ecuación (10.12), se obtiene:

$$\Delta S_s + \Delta S_{ent} = \Delta S_s - \frac{\Delta E_s + p\Delta V}{T} \geq 0$$

o, lo que es equivalente, multiplicando la última desigualdad por T , y cambiando de signo:

$$-T\Delta S_s + \Delta E_s + p\Delta V \leq 0$$

Esta expresión tiene la ventaja, con respecto a la primera, de que todas las variables son del sistema y no aparecen variables del entorno. La ecuación anterior se puede expresar de modo más compacto si definimos la función G , denominada **energía libre de Gibbs**, como:

$$G = E + pV - TS \quad (10.16)$$

Nótese que la función G tiene dimensiones de energía y que es una función de estado, ya que los tres sumandos del segundo miembro también lo son.

Diferenciando la función anterior, se obtiene la variación infinitesimal de la energía libre de Gibbs:

$$dG = dE + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (10.17)$$

y, teniendo en cuenta que, según el primer principio (9.3):

$$dE + pdV - TdS = 0$$

resulta, finalmente:

$$dG = Vdp - SdT \quad (10.18)$$

Es obvio que a T y p constantes, la variación de G es:

$$\Delta G = 0$$

Por tanto, la condición que cumplen los procesos en un sistema no aislado, a temperatura y presión constantes, es:

$$\Delta G \leq 0 \quad (10.19)$$

donde la igualdad se cumple en procesos reversibles y la desigualdad en los irreversibles. Por tanto, puede afirmarse que **cuando tiene lugar un proceso espontáneo, es decir, irreversible, en un sistema no aislado, que está a temperatura y presión constantes, su energía libre de Gibbs disminuye.**

Esta expresión es extraordinariamente útil para el análisis de las reacciones químicas, permitiendo predecir el sentido en el que transcurren, según las condiciones en que se producen. En particular, una reacción química se denomina **exergónica** cuando la suma de la energía libre de Gibbs de los productos es menor que la de los reactantes. En este caso, la reacción tiene tendencia a producirse espontáneamente, ya que evoluciona en el sentido de una energía libre de Gibbs decreciente. No obstante, en muchos casos, la reacción no se produce o evoluciona muy lentamente porque existe una barrera de potencial entre el estado inicial y el estado final, como veremos en el capítulo 12. La presencia de un catalizador acelera la velocidad de la reacción. Las proteínas que actúan como catalizadores en el metabolismo de los seres vivos se denominan *enzimas*.

Cuando la energía libre de Gibbs aumenta como consecuencia de la reacción química, ésta se denomina **endergónica**. En este caso, la reacción no puede producirse espontáneamente. Para que tenga lugar, el sistema ha de recibir un aporte externo de energía libre de Gibbs, que puede proceder, en algunos casos de interés biológico, de otra reacción química que se produzca en su proximidad, como veremos en algún ejemplo posterior.

La energía libre de Gibbs también es muy útil para el estudio de sistemas abiertos, es decir, cuando el número de partículas de un sistema puede cambiar, al transferirse las partículas a otro sistema. En ese contexto, volverá a utilizarse en el capítulo 11, en el estudio de las transiciones de fase, y en el capítulo 15, “Disoluciones”.

De acuerdo con la definición de la función entalpía $H = E + pV$ (sección 9.5), la energía libre de Gibbs también puede expresarse mediante la relación:

$$G = H - TS \quad (10.20)$$

En el capítulo anterior se caracterizaron las reacciones químicas según su entalpía de reacción, como exotérmicas cuando ceden calor al entorno, y como endotérmicas cuando lo absorben. Consideremos ahora una reacción química que transcurre a temperatura y presión constantes. Se verificará que

la variación de energía libre de Gibbs, es decir, la suma de energías libres de los productos de la reacción menos la de los reactantes será:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10.21)$$

La reacción se produce espontáneamente si $\Delta G < 0$. Del examen de la expresión anterior puede deducirse que no basta con que una reacción sea exotérmica ($\Delta H < 0$) para que sea espontánea, ya que el término $-T\Delta S$ puede ser positivo y compensar al de entalpía. Asimismo, una reacción endotérmica puede producirse espontáneamente si $T\Delta S$ es positivo y mayor que ΔH , con lo que la variación de energía libre se hace negativa, debido al incremento de entropía derivado de la reacción. Nótese que, en general, cuando el incremento de entropía de la reacción ΔS es positivo, al aumentar la temperatura se alcanza en algún momento la situación en la que la variación de energía libre es negativa y, por tanto, la reacción se produce espontáneamente. Puede decirse, en estos casos, que la reacción se produce estimulada por el correspondiente incremento de entropía.

Ejemplo. Temperatura mínima de descomposición del carbonato cálcico. El carbonato cálcico sólido se descompone en óxido de calcio (CaO) sólido y en anhídrido carbónico (CO_2) gaseoso según la reacción:



que es endotérmica, con una entalpía estándar (a una presión de 1 atm) de reacción a 25 °C de $\Delta H^\circ = 178,3 \text{ kJ/mol}$. La entropía de reacción estándar a 25 °C es $\Delta S^\circ = 160,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Puede calcularse la temperatura mínima de descomposición como la que hace $\Delta G = 0$, es decir, cuando la energía libre de Gibbs pasa de ser positiva a ser negativa. De acuerdo con la fórmula anterior, obtenemos:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{178,3 \times 10^3}{160,6} = 1.110 \text{ K}$$

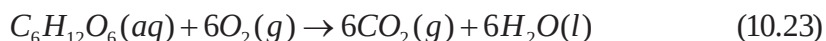
Observación. La energía libre de Gibbs y el trabajo máximo distinto del de expansión. Consideremos un sistema que puede realizar trabajo de expansión W y, adicionalmente, otro tipo de trabajo que denominamos W_{extra} . Hasta ahora, para simplificar, hemos supuesto que un sistema termodinámico sólo puede realizar trabajo mecánico. Sin embargo, muchos sistemas reales pueden realizar, además, otra clase de trabajo, como, por ejemplo, trabajo eléctrico para alimentar una batería o trabajo químico para inducir una reacción endergónica. Puede demostrarse que:

$$\Delta G = -W_{\text{extra}} \quad (10.22)$$

Nótese que si la energía libre de Gibbs G disminuye en el proceso, como ocurre en los procesos espontáneos, se realiza un trabajo extra positivo. De acuerdo con el criterio de signos adoptado, ello implica que el sistema realiza un trabajo sobre el entorno, por ejemplo, generando una reacción química endergónica. Por tanto, la disminución de energía libre de Gibbs en un proceso expresa dos cuestiones. Por un lado, sirve de indicador de que el proceso tiende a producirse espontáneamente. Por el otro, es una medida del trabajo máximo, distinto del de expansión, que puede realizar el sistema sobre el entorno en dicho proceso. A continuación, se utilizan estas dos propiedades de la energía libre de Gibbs.

10.4.2 El metabolismo de la glucosa

Analizaremos el balance energético de la oxidación de la glucosa. **Esta reacción es la fuente básica de energía en el metabolismo de los seres vivos.** La reacción química correspondiente es:



Donde los símbolos aq , l y g significan en disolución acuosa, líquido y gas, respectivamente. En primer lugar, veamos cuál es la energía disponible para la actividad muscular y nerviosa procedente de la combustión de un mol de glucosa a 1 atm de presión y 37 °C (310 K) (presión y temperatura de la sangre humana).

Esta energía es el incremento de energía libre de Gibbs ΔG . Los incrementos de entalpía ΔH y de entropía ΔS de esta reacción a 25 °C y a 1 atm (condiciones estándar), son magnitudes bien determinadas, cuyos valores son:

$\Delta H = -2.808 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S = 182,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. La variación con la temperatura de estas magnitudes de 25 °C a 37 °C es muy pequeña y, por tanto, no es relevante para este análisis. Así,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2.808 - 310 \times 182,4 \times 10^{-3} = -2.865 \text{ kJ/mol}$$

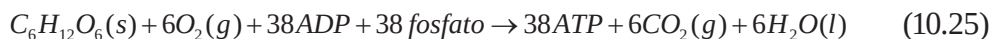
de donde se deduce que, en principio, según la expresión (10.22) podrían obtenerse de la reacción 2.865 kJ/mol de trabajo distinto del de expansión. Además, en este caso, el trabajo de expansión es prácticamente nulo, ya que en los reactantes hay seis moles de gas (O_2) y en los productos otros tantos (CO_2). El resultado, con $\Delta G < 0$, indica también que la reacción es intensamente exergónica y, por tanto, tiende a producirse espontáneamente.

En los seres vivos esta reacción no transcurre directamente, sino que, por cada mol de glucosa, se forman 38 moles de adenosintrifosfato (ATP) a partir del adenosindifosfato (ADP), mediante una serie muy compleja de reacciones bioquímicas que incluyen el llamado ciclo de Krebs, según la reacción básica:



La variación de energía libre ΔG de esta última reacción es $+33 \text{ kJ}$ por mol de ATP formado, por lo que es endergónica: no transcurre espontáneamente en este sentido y es necesario un aporte de energía libre de Gibbs del entorno para que se produzca. Este aporte lo realiza la combustión de la glucosa. Por tanto, en la reacción conjunta, la combustión de glucosa sirve para “cargar” las moléculas de ATP.

La reacción global es:



cuya variación de energía libre puede calcularse con los datos anteriores y resulta:

$$\Delta G = -2.865 - (-38 \times 33) = -1.611 \text{ kJ/mol de glucosa}$$

Mediante esta reacción no se realiza trabajo mecánico, de modo que el balance energético puede expresarse diciendo que de los 2.865 kJ/mol de energía libre disponible mediante la combustión de la glucosa $38 \times 33 = 1.254 \text{ kJ/mol}$ se han almacenado en ATP y el resto, 1.611 kJ/mol de glucosa, se disipan en forma de calor.

La principal fuente de energía productora de trabajo en los animales es la reacción inversa:



que sí es exergónica. Por ejemplo, mediante esta reacción se produce trabajo muscular con un rendimiento de alrededor del 50 %. Es decir, de los 1.254 kJ por cada mol de glucosa inicial aún disponibles para realizar trabajo se obtienen unos 630 kJ de trabajo mecánico útil. El resto se disipa nuevamente en forma de calor.

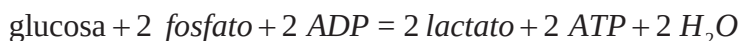
Puede calcularse el rendimiento global η en la producción de trabajo muscular a partir de la oxidación de la glucosa y, con los datos anteriores, resulta:

$$\eta = \frac{W}{\Delta G} = \frac{630}{2.865} = 0,22$$

Este dato se utiliza en varias secciones de este texto.

Las reacciones descritas más arriba constituyen la base del **metabolismo aerobio**.

Veamos ahora algunos aspectos del **metabolismo anaerobio**. El metabolismo anaerobio en los organismos superiores tiene lugar cuando se necesita un aporte de energía a un ritmo aún más rápido que la disponibilidad de oxígeno. La fuente de energía anaerobia es la glicólisis, que es la oxidación parcial de la glucosa en ácido láctico a través de varias reacciones intermedias. El incremento de energía libre de Gibbs estándar de esta reacción es -218 kJ/mol y la entalpía estándar es -120 kJ/mol . La reacción es mucho más exergónica que exotérmica, debido al gran incremento de entropía que acompaña a la fractura de la molécula de glucosa. La glicólisis se produce conjuntamente con una reacción en la que dos moléculas de ADP se transforman en ATP:



El incremento de energía libre de Gibbs ΔG de la reacción puede calcularse con los datos anteriores y resulta:

$$\Delta G = -218 - 2(-33) = -152 \text{ kJ/mol}$$

La reacción es exergónica y, por tanto, espontánea. Sin embargo, nótese que la eficiencia es mucho menor que la del metabolismo aerobio. En el metabolismo aerobio se “cargan” 38 moléculas de ATP por cada molécula de glucosa, mientras que en el anaerobio se “cargan” únicamente 2.

Cada molécula de ATP puede ser utilizada por el organismo para forzar una reacción endergónica (contraria al cambio espontáneo), siempre que la energía libre de Gibbs de esta reacción no exceda de los 33 kJ/mol que aporta su enlace. Por ejemplo, la biosíntesis de sucrosa a partir de la glucosa es endergónica, con una $\Delta G = 23 \text{ kJ/mol}$. La biosíntesis de proteínas es intensamente endergónica, no sólo por el incremento de entalpía, sino también por la gran disminución de entropía que se produce al ensamblar muchos aminoácidos en una secuencia determinada con precisión. Por ejemplo, la formación de un enlace peptídico es endergónica con una $\Delta G = 17 \text{ kJ/mol}$. La reacción correspondiente es indirecta y requiere el consumo de tres moléculas de ATP. La formación de una proteína relativamente pequeña, como la mioglobina, con unos 150 enlaces peptídicos, precisa, por tanto, de 450 moléculas de ATP, es decir, unos 12 moles de glucosa por mol de proteína sintetizada.

Observación. ΔG en función de las concentraciones. Debe subrayarse que los valores de la energía libre de Gibbs de una reacción dependen también del desplazamiento de las concentraciones de los reactantes y de los productos respecto de las de equilibrio. Es precisamente en la situación de

concentraciones de equilibrio cuando $\Delta G = 0$. En la discusión anterior se han utilizado los valores correspondientes a condiciones “estándar”, pero con las concentraciones que se dan en el citoplasma celular, el ΔG de la reacción (10.24) puede alcanzar 57 kJ/mol.

10.5 La conversión de calor en trabajo

El trabajo mecánico puede transformarse íntegramente en calor. Ya hemos visto al describir la compresión isoterma de un gas (sección 9.3.1) que todo el trabajo mecánico procedente de la caída de unos pesos, y, por tanto, de la energía potencial gravitatoria, se disipa en forma de calor transmitido al entorno. Del mismo modo puede conseguirse que la energía eléctrica se convierta íntegramente en calor, por ejemplo en una resistencia eléctrica, como la de las estufas, y otro tanto pasa con el resto de energías distintas del calor, ya sean magnética, química o atómica. Estos hechos están de acuerdo con el primer principio de la Termodinámica, que establece la equivalencia entre calor y trabajo. Según el primer principio, sería también posible transformar íntegramente el calor en energía mecánica, eléctrica o química, por ejemplo.

Sin embargo, el segundo principio de la Termodinámica establece restricciones muy severas a la conversión de calor en trabajo. Ésta es una cuestión de enorme importancia práctica, ya que buena parte de la energía mecánica o eléctrica que utiliza la humanidad procede de fuentes que se utilizan como combustibles, ya sea fósiles o nucleares, y nos gustaría poder aprovechar su energía íntegramente

Estas cuestiones fueron dilucidadas históricamente estudiando el funcionamiento de las máquinas térmicas, que sirven para convertir calor en trabajo mecánico, y en tiempos más recientes, éste en energía eléctrica. Dichas máquinas funcionan mediante procesos que se repiten cíclicamente. Por ello, el interés se centra en el comportamiento de procesos cíclicos. Vamos a seguir ese método, que es simple y claro.

10.5.1 Máquinas térmicas

En la figura 10.2 se representa una de estos ingenios: la máquina de vapor. Su funcionamiento se basa en la presión que ejerce el vapor de agua sobre un pistón móvil, que a su vez comunica la energía mecánica producida a una rueda capaz de mover cualquier mecanismo: las ruedas de un tren o los engranajes de un telar, por ejemplo. En la figura se observa que la máquina funciona mediante el siguiente proceso cíclico: el agua hierve en una caldera, gracias a la energía calorífica suministrada por el combustible a alta temperatura;

el vapor de agua a alta temperatura y presión elevada se expande contra el pistón, realizando trabajo mecánico y perdiendo gran parte de su presión; de ahí el vapor pasa a un serpentín o condensador en contacto térmico con un foco frío, donde se condensa en agua que vuelve a la caldera, completando el ciclo. Notemos que, al condensarse en el serpentín, el vapor cede energía calorífica a éste en cada ciclo. Con el fin de que el serpentín no aumente de temperatura, lo que le impediría cumplir su función, es imprescindible que esté en contacto con un foco frío que absorba todo el calor cedido por la máquina. A continuación estudiaremos estas cuestiones cuantitativamente.

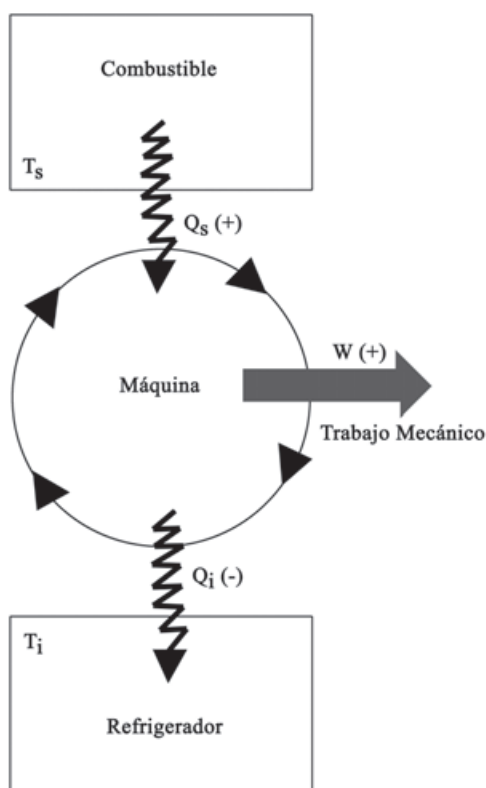


Fig 10.4 . Esquema del funcionamiento termodinámico de una máquina térmica. En cada ciclo se transfiere una cantidad de calor Q_s desde el combustible (foco térmico superior) a temperatura T_s , la máquina produce W julios de trabajo mecánico, y se transfieren Q_i julios de calor al refrigerador (foco térmico inferior) a la temperatura T_i . Las flechas en el perímetro de la máquina, en sentido horario, indican que se realiza trabajo positivo, es decir, transfiriendo energía mecánica al exterior.

Veamos ahora el esquema de una máquina térmica (figura 10.4) ideal. En el centro, el círculo representa una sustancia que realiza ciclos continuos, generando, en cada ciclo, un trabajo positivo W , representado por la flecha recta,

sobre un agente externo. Por ejemplo, en cada ciclo, la máquina levanta un peso a una cierta altura. El sentido de la flecha indica el signo positivo del trabajo. La sustancia se pone en contacto térmico en cada ciclo con un foco caliente a la temperatura superior T_s , de donde obtiene una cantidad de calor Q_s , y con un foco frío a la temperatura inferior T_f , al que cede una cantidad de calor Q_f . Los sentidos de la transferencia de calor se indican con flechas onduladas. Recordemos que consideramos positivo el calor que absorbe la sustancia.

El hecho de que la máquina necesite ceder cierta cantidad de calor a un foco frío se descubrió como una consecuencia del segundo principio de la Termodinámica y se justificará inmediatamente. Desde el punto de vista práctico, el objetivo de la máquina es producir la mayor cantidad posible de trabajo W , a partir del calor Q_s que se le suministra a alta temperatura, calor que procede de algún combustible. Por ello, interesa calcular el **rendimiento termodinámico** η de la máquina, que se define como el cociente entre el trabajo producido W y la energía gastada Q_s :

$$\eta = \frac{W}{Q_s} \quad (10.27)$$

Si toda la energía calorífica empleada se convirtiese en trabajo, el rendimiento termodinámico sería la unidad. Obsérvese que el criterio de signos que empleamos en Termodinámica en este texto (véase la sección 9.2) se adapta de manera natural al funcionamiento de las máquinas térmicas: calor suministrado al ciclo, positivo, trabajo realizado por el ciclo, positivo.

Observación. Rendimiento mecánico y rendimiento termodinámico.

El concepto de rendimiento mecánico es distinto del de rendimiento termodinámico. En Mecánica se llama rendimiento de una máquina a la potencia que desarrolla dividida por la potencia que se le comunica, y se entiende que la pérdida de potencia (energía por unidad de tiempo) está asociada al rozamiento de las piezas móviles de la máquina o a causas parecidas, que pueden suavizarse con un mejor diseño. Por tanto, una máquina ideal, sin ninguna pérdida de energía por rozamiento, tiene un rendimiento mecánico máximo, es decir, igual a la unidad. Aunque cualquier máquina real tiene un rendimiento mecánico menor que uno, no existe ninguna razón de principio para que no pueda mejorarse, acercándose más a la unidad.

Por el contrario, el rendimiento termodinámico, que estudiamos más detalladamente en este capítulo, se refiere a los límites que establece la naturaleza para la conversión de calor en trabajo. Como veremos, una máquina térmica ideal, es decir, sin pérdidas de potencia por el rozamiento de piezas móviles o causas análogas, tiene un rendimiento termodinámico menor que la unidad.

10.5.2 El ciclo de Carnot

La sustancia con la que funciona la máquina a la que hemos aludido en el párrafo anterior puede realizar ciclos muy diversos. Existe un ciclo ideal, reversible, descubierto por el ingeniero de armamento francés Sadi Carnot (1796-1832), que permite calcular el rendimiento de la máquina con gran sencillez y elegancia. Además, puede demostrarse rigurosamente que el rendimiento de una máquina que realiza ciclos de Carnot es el más alto de cualquier máquina que funcione entre las mismas temperaturas T_s y T_i . En la figura 10.5 se representa un ciclo de Carnot en un diagrama presión-volumen. El ciclo consta de cuatro procesos reversibles.

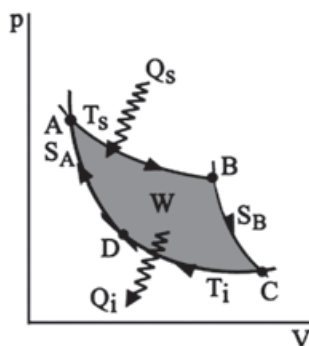


Fig. 10.5. Representación en un diagrama presión-volumen del ciclo de Carnot. El ciclo está formado por dos procesos isotermos a temperaturas T_s y T_i , y otros dos procesos adiabáticos, que designamos por sus valores de la entropía S_A y S_B . El trabajo W realizado por el gas en cada ciclo es igual al área sombreada, encerrada por las curvas que describen los procesos. Se representan simbólicamente (como flechas quebradas) los flujos de calor desde el foco superior al sistema (Q_s) y desde el sistema al foco inferior (Q_i).

Comenzando desde el punto A, la sustancia realiza una expansión isoterma en contacto con el foco T_s hasta B. En este proceso la sustancia absorbe una cantidad de calor que llamamos Q_s . A continuación, la sustancia se aísla térmicamente y sufre una expansión adiabática hasta el punto C, enfriándose hasta la temperatura T_i del foco frío. Recordemos que éste es un proceso a entropía constante S_B . Ahora, la sustancia entra en contacto térmico con el foco frío y sufre una compresión isoterma hasta D, cediendo la cantidad de calor Q_i al foco frío. Finalmente, la sustancia vuelve a aislarse térmicamente, y sufre una compresión adiabática con entropía constante S_A , aumentando su temperatura hasta T_s , y volviendo al comienzo del ciclo.

Recordemos que las expansiones y compresiones isotermas y adiabáticas ya han sido estudiadas en el capítulo anterior y, por tanto, los cálculos del trabajo y el calor en el ciclo completo se pueden efectuar explícitamente en el caso de que la sustancia de trabajo sea un gas ideal. Sin embargo,

vamos a calcular aquí el valor del rendimiento termodinámico η del ciclo de Carnot utilizando únicamente argumentos generales de los principios de la Termodinámica, con lo que podemos asegurar que el resultado es válido para cualquier sustancia o sistema que realice el ciclo y no únicamente para los gases ideales. Como sabemos, el trabajo neto W realizado al recorrer el ciclo en el sentido de las agujas del reloj es igual al área encerrada por el ciclo, cuando lo representamos en un diagrama presión-volumen. Ahora, teniendo en cuenta que la energía interna es una función de estado, su variación al recorrer el ciclo completo desde A hasta A, pasando por B, C y D es nula. Por tanto:

$$\Delta E_A^A = 0 = Q_{TOT} - W = Q_s - Q_i - W \quad (10.28)$$

Hemos aplicado en la igualdad anterior que la transferencia total de calor en el ciclo es igual al calor recibido del foco superior menos el calor cedido al foco inferior, ya que en las dos ramas adiabáticas BC y DA, la transferencia de calor es nula. Despejando W , obtenemos:

$$W = Q_s - Q_i \quad (10.29)$$

Ahora calculamos el rendimiento termodinámico, sustituyendo en la expresión (10.27) la igualdad anterior:

$$\eta = \frac{W}{Q_s} = \frac{Q_s - Q_i}{Q_s} = 1 - \frac{Q_i}{Q_s} \quad (10.30)$$

A continuación apliquemos el segundo principio de la Termodinámica al ciclo, teniendo en cuenta que la entropía es una función de estado y, por tanto, su variación desde A hasta A es nula. Además, en los dos procesos adiabáticos del ciclo la entropía permanece constante y su variación es nula. En la expansión y compresión isoterma reversibles, ya la hemos calculado anteriormente y obteníamos que era igual y con signo contrario a la variación de entropía de cada foco. Resulta:

$$\Delta S_A^A = 0 = \Delta S_A^B + 0 + \Delta S_C^D + 0 = \frac{Q_s}{T_s} - \frac{Q_i}{T_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_i}{Q_s} = \frac{T_i}{T_s} \quad (10.31)$$

Esta última igualdad puede sustituirse en la expresión (10.30), y obtenemos:

$$\eta = 1 - \frac{T_i}{T_s} \quad (10.32)$$

que es el rendimiento termodinámico del ciclo de Carnot.

Ahora vamos a analizar detalladamente este resultado, que tiene consecuencias muy importantes. En primer lugar, es sorprendente que η sólo dependa de las temperaturas del foco superior y del foco inferior, y sea el mismo para cualquier sustancia que realice este ciclo. En las máquinas térmicas de uso más frecuente esa sustancia es el agua en los generadores de energía eléctrica, incluidos los nucleares, o algunos compuestos químicos especiales, como el freón, en los frigoríficos. También el agua es la sustancia de trabajo en las máquinas térmicas de los comienzos de la revolución industrial de mediados del siglo XIX, las llamadas máquinas de vapor, que convertían la energía calorífica de la combustión del carbón en la energía mecánica que movía los telares y los ferrocarriles. Sin embargo, el análisis del ciclo de Carnot nos indica que el rendimiento termodinámico es el mismo para cualquier sustancia y cualquier sistema que recorra este ciclo reversiblemente.

Analicemos ahora los valores posibles de η . Recordemos que en estas fórmulas las temperaturas son temperaturas absolutas, en grados Kelvin. Para que η fuese la unidad sería necesario que la temperatura inferior fuese cero o que la temperatura superior fuese infinita. Ninguna de las dos cosas es factible. En los laboratorios especializados se obtienen hoy en día temperaturas muy próximas al cero absoluto para investigar las propiedades de la materia en esas condiciones. Las temperaturas obtenidas pueden ser inferiores a una milésima de grado Kelvin. Sin embargo, la energía necesaria para obtener temperaturas tan bajas es muy superior al ahorro energético que supondría tener una máquina funcionando con el foco frío creado artificialmente a esas temperaturas. Vemos, por otro lado, que cuando la temperatura del refrigerador se aproxima a la del foco caliente el rendimiento tiende a cero.

Ejemplo. Una central térmica para producción de electricidad funciona con un circuito cerrado de agua y vapor, que realiza ciclos continuos, parecidos al que hemos estudiado. El foco frío, llamado refrigerador, es el agua de un río a 10 °C. El combustible eleva la temperatura del vapor de agua hasta 300 °C. ¿Cuál es el rendimiento termodinámico máximo de la central?

Hemos visto que el rendimiento máximo es el del ciclo de Carnot. Pasando las temperaturas a grados Kelvin, obtenemos:

$$\eta = 1 - \frac{283}{573} = 0,51$$

igual al 51 %.

Resulta que la cantidad máxima de energía calorífica que puede convertirse en trabajo en el anterior ejemplo es de aproximadamente la mitad. Hay que subrayar que el rendimiento real de una central térmica siempre es algo menor,

en torno al 40 %, ya que las argumentaciones anteriores se refieren a procesos ideales y, en el funcionamiento real, siempre aparecen otras pérdidas, además del límite que impone el segundo principio de la Termodinámica. En primer lugar, los ciclos reales no son reversibles y el trabajo producido en un proceso irreversible es siempre menor que en el proceso análogo reversible. Además, existen otras pérdidas, por ejemplo, por rozamiento de engranajes mecánicos.

Vemos que del segundo principio de la Termodinámica se deduce que para convertir calor en trabajo no podemos evitar que una parte del calor se vaya al foco frío y se inutilice como energía mecánica. Cualquier máquina que produzca trabajo mecánico de una fuente de calor necesita un refrigerador al que ceder parte de la energía calorífica.

El resultado que hemos obtenido está en completo acuerdo con la formulación de Kelvin-Planck del segundo principio: una máquina que funcione cíclicamente no puede convertir íntegramente el calor en trabajo, sino que una parte del calor se disipa en el refrigerador, inutilizada para producir trabajo. Nótese que este resultado se ha obtenido de las propiedades de la entropía.

Observación. La realización de trabajo mecánico en los seres vivos y el segundo principio de la Termodinámica. Para producir trabajo mecánico los seres vivos no funcionan como las máquinas térmicas que acabamos de describir. Si ese fuese el caso y calculásemos el rendimiento termodinámico, por ejemplo para una persona a 37 °C, que se mueve en un ambiente a 25 °C, obtendríamos un rendimiento del 4 %, que disminuiría aún más en ambientes más calurosos. Como se ha visto anteriormente, el rendimiento de conversión de energía química en trabajo muscular es en todos los animales de aproximadamente el 25 %.

Los seres vivos del mundo animal transforman en trabajo muscular la energía almacenada en el organismo en forma de enlaces químicos procedentes de nutrientes orgánicos. La transformación íntegra de energía química en trabajo mecánico no viola el segundo principio de la Termodinámica, por lo que el rendimiento termodinámico podría ser teóricamente del 100 %. Sin embargo, en los organismos han de tener lugar una serie de reacciones químicas intermedias, unidas a procesos de transporte en la sangre y en las membranas celulares. Todo ello da lugar a que el rendimiento metabólico para producir trabajo sea en general del 25 %, disipándose el resto de la energía química consumida en forma de calor.

Toda esta energía almacenada en nutrientes orgánicos procede en última instancia de las plantas, que, mediante la fotosíntesis, son los únicos orga-

nismos capaces de transformar la energía radiante, que llega a la Tierra procedente del Sol, en energía química utilizable posteriormente. Según los estudios más recientes, el rendimiento termodinámico medio de la fotosíntesis es de alrededor del 35 %, bastante inferior al que prevé el segundo principio de la Termodinámica, próximo al 95 %, si tenemos en cuenta que la energía radiante del Sol llega a la Tierra procedente de una fuente de calor que está a una temperatura de unos 6.000 K.

Observación. Los procesos irreversibles y la producción de trabajo mecánico. Cuando se mezcla agua fría con agua caliente (véase el ejercicio 10.6) se produce cierto incremento de entropía. Si en lugar de mezclar el agua, la utilizamos como foco superior, a 90 °C de temperatura, y foco inferior, a 10 °C, respectivamente, de una máquina térmica, es obvio, de acuerdo con lo visto en esta sección, que podríamos obtener cierta cantidad de trabajo mecánico de este sistema. Sin embargo, cuando mezclamos el agua caliente con la fría, esa capacidad de producir trabajo desaparece, porque el conjunto alcanza el equilibrio a una única temperatura: no es posible hacer funcionar una máquina térmica extrayendo calor de un único foco térmico. Dicha mezcla es un proceso irreversible, en el que se produce cierta cantidad de entropía.

Aunque no lo haremos en este texto, puede demostrarse la siguiente proposición, que generaliza la anterior observación: **cuando se produce un proceso irreversible en un sistema aislado se pierde el potencial de realizar trabajo mecánico en una magnitud que es proporcional a la entropía creada en el proceso.** En ese sentido, parte de la energía interna del sistema se ha degradado en una clase de energía que no es útil para producir trabajo.

10.5.3 Frigoríficos y bombas de calor

El ciclo de Carnot puede funcionar en sentido inverso, ya que es un ciclo reversible. En este caso hay que proporcionar un trabajo W al sistema, que en cada ciclo extrae una cantidad de calor Q_f del foco frío, y cede una cantidad de calor Q_s al foco caliente, igual a Q_f más el aporte de trabajo externo. Véase la figura 10.4 invirtiendo el sentido de todas las flechas que indican calor y trabajo. Existen dos modos de utilización de una máquina de este tipo.

Un *frigorífico* es una máquina térmica funcionando en sentido inverso, como se acaba de describir, de la que se desea aprovechar la extracción de calor del foco frío. En un frigorífico doméstico el calor se extrae de los alimentos, en primer lugar, para enfriarlos desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de conservación, y, posteriormente, se continúa extrayendo calor del interior del armario para compensar el flujo de calor que se introduce

desde el exterior, debido a que su aislamiento no es perfecto. El papel de foco caliente lo desempeña la habitación en la que se encuentra el aparato. Todo el calor extraído de los alimentos a la temperatura T_i , más el trabajo mecánico aportado desde el exterior a la máquina, se transfiere al aire de la habitación. En los frigoríficos modernos el trabajo mecánico externo lo aporta un motor que funciona con electricidad. Un equipo de aire acondicionado funciona con los mismos fundamentos que un frigorífico. En este caso, el calor se extrae de un recinto más o menos aislado a temperatura más baja y se expulsa al aire exterior a temperatura más alta.

Si, en cambio, con el mismo funcionamiento inverso del ciclo, lo que se desea es aprovechar la fuente de calor a la temperatura superior, la máquina se utiliza para calefacción y se denomina **bomba de calor**. En este caso, el calor se extrae del exterior, que actúa como foco frío, a temperatura más baja, y se inyecta a la habitación, en primer lugar, para calentarla hasta una temperatura confortable y, posteriormente, para compensar el flujo de calor que sale al exterior por conducción de las paredes y por la apertura de puertas y ventanas. También se fabrican en la actualidad equipos que pueden funcionar alternativamente como bomba de calor o como acondicionador de aire, invirtiendo el sentido del ciclo.

Vamos a examinar el rendimiento termodinámico de estas máquinas. En el caso del frigorífico, interesa extraer la mayor cantidad posible de calor Q_i del foco frío, por unidad de trabajo externo W gastado. De acuerdo con ello, **la fórmula del rendimiento termodinámico, que es distinta que la del caso anterior, resulta:**

$$\eta = \frac{Q_i}{W} = \frac{Q_i}{Q_s - Q_i} = \frac{1}{\frac{T_s}{T_i} - 1} \quad (10.33)$$

Nótese que el rendimiento termodinámico de un frigorífico puede ser mayor o menor que la unidad, según los valores de las temperaturas del foco caliente y del foco frío. En efecto, si:

$$\frac{T_s}{T_i} < 2 \quad \text{entonces} \quad \eta > 1$$

Sin embargo, en la práctica habitual, recordando que en estas fórmulas la temperatura debe expresarse en grados Kelvin, la anterior condición se cumple siempre, como puede comprobarse si tomamos como temperatura inferior unos 250 K. Por tanto, el rendimiento termodinámico de los frigoríficos normales siempre es mayor que la unidad. En los frigoríficos utilizados en

los laboratorios de investigación para alcanzar temperaturas próximas al cero absoluto el rendimiento sí puede ser, por el contrario, menor que la unidad, ya que el cociente T_s/T_i puede tener un valor mayor que 2, por ejemplo, con $T_s = 10\text{ K}$ y $T_i = 2\text{ K}$.

Ejemplo. Calculemos el rendimiento termodinámico de una nevera casera, con el interior a $-3\text{ }^\circ\text{C}$, funcionando en una habitación a $27\text{ }^\circ\text{C}$.

Estas temperaturas corresponden a 270 K y 300 K , respectivamente. El rendimiento será:

$$\eta = \frac{Q_i}{W} = \frac{1}{\frac{T_s}{T_i} - 1} = \frac{1}{\frac{300}{270} - 1} = \frac{1}{0,11} = 9$$

es decir, del 900 %. Si la nevera funciona con energía eléctrica, por cada julio de electricidad consumido se extraen 9 julios de calor de la parte fría.

Si, en lugar de una nevera, se trata de un frigorífico para mantener alimentos congelados, con una temperatura inferior a $-33\text{ }^\circ\text{C}$, un cálculo análogo nos indica un rendimiento de 4, es decir, del 400 %.

Resultan sorprendentes estos rendimientos mayores que la unidad, que parecen contradecir la conservación de la energía. Un poco más adelante, después del estudio de las bombas de calor, aclararemos esta cuestión.

Las **bombas de calor** son también máquinas térmicas funcionando en sentido inverso. Su nombre procede de la analogía con las bombas de agua. Si éstas sirven para elevar el agua desde un nivel más bajo, por ejemplo de un pozo, a un nivel más alto, las bombas de calor “elevan el calor” desde una temperatura más baja a una temperatura más alta. La anterior figura 10.4, invirtiendo el sentido de las flechas, también ilustra su funcionamiento. Calculemos ahora el rendimiento termodinámico de una bomba de calor. En este caso, queremos obtener la mayor cantidad posible de calor Q_s del foco a la temperatura superior T_s con el menor consumo posible de energía mecánica W . La fórmula del rendimiento termodinámico es nuevamente distinta de los casos anteriores:

$$\eta = \frac{Q_s}{W} = \frac{Q_s}{Q_s - Q_i} = \frac{1}{\frac{Q_s - Q_i}{Q_s}} = \frac{1}{1 - \frac{Q_i}{Q_s}} = \frac{1}{1 - \frac{T_i}{T_s}} > 1 \quad (10.34)$$

Se obtiene que el rendimiento de una bomba de calor *siempre* es mayor que la unidad. Al mismo resultado podíamos haber llegado observando que

este rendimiento es exactamente el inverso del que obteníamos para la misma máquina funcionando como motor. En aquel caso obteníamos que el rendimiento era *siempre* menor que la unidad.

Ejemplo. *Calcularemos el rendimiento de una bomba de calor utilizada para mantener la temperatura de una vivienda a 27 °C extrayendo la energía térmica del ambiente exterior, que está a una temperatura de -10 °C. Lógicamente, al suponer que la temperatura de la vivienda es constante estamos asumiendo que la energía que aporta la bomba de calor es la necesaria para compensar las pérdidas de calor de la vivienda. Poniendo las temperaturas en grados Kelvin,*

$$\eta = \frac{1}{1 - \frac{T_i}{T_s}} = \frac{1}{1 - \frac{263}{300}} = \frac{1}{1 - 0,88} = 8,3$$

Es decir, un rendimiento del 830 %.

Vamos a analizar el resultado del ejemplo anterior. En primer lugar, debe subrayarse que el funcionamiento del frigorífico o de la bomba de calor no contradice la formulación de Clausius del segundo principio de la Termodinámica. Estamos considerando dispositivos capaces de funcionar cíclicamente transfiriendo cierta cantidad de calor de un foco frío a un foco caliente. Pero, para que ello se produzca, hay que suministrar a la máquina cierta cantidad de energía mecánica W .

Ahora examinemos la cuestión del rendimiento mayor que la unidad. En este último ejemplo vemos que el rendimiento de la bomba de calor es de 8,3. Por cada julio de trabajo mecánico (o eléctrico, que es equivalente) que consume la máquina, se aportan 8,3 julios de calor a 27 °C a la vivienda. Lo que ocurre es lo siguiente: se extraen 7,3 julios de calor a -10 °C y se aporta un julio más de trabajo mecánico y la suma, 8,3 julios, se aporta al foco superior a 27 °C. Se cumple el primer principio, al conservarse la energía en el ciclo, y el segundo principio determina que el rendimiento de la bomba sea tan alto. Si invirtiésemos el sentido de funcionamiento de la máquina tendríamos un motor con un rendimiento muy bajo ($1/8,3 = 0,12$), del 12 %. De modo que lo que sucede es que una máquina de Carnot con un bajo rendimiento como motor alcanza por esa misma razón excelentes rendimientos cuando funciona en sentido inverso, como frigorífico o como bomba de calor.

Subrayemos nuevamente que cuando se transforma calor en trabajo mecánico siempre hay una parte del calor que se degrada sin producir trabajo.

Es el calor cedido por el motor térmico al foco frío. En cambio, cuando la máquina funciona en sentido inverso, transformando energía mecánica en calor, no se produce dicha degradación, y todo el trabajo aportado al frigorífico o a la bomba de calor se transforma en calor cedido al foco caliente, junto con el que se extrae del foco frío.

10.6 La vida y el segundo principio de la Termodinámica

El segundo principio de la Termodinámica aporta conceptos muy importantes para la comprensión de diversos aspectos de la naturaleza de la vida. Hemos visto que el segundo principio permite justificar y predecir la dirección de los cambios espontáneos y, en particular, de las reacciones químicas. Otro interesante ejemplo de esta aproximación es el flujo de iones a través de una membrana biológica. El flujo de iones se debe a dos impulsos distintos: el campo eléctrico (véase el capítulo 17, “Electricidad”) y el gradiente de concentraciones (véase la difusión en el capítulo 12, “Teoría Cinética”). Mediante las técnicas termodinámicas se llega a la conclusión de que ambos flujos están acoplados o encadenados, de modo que, según las circunstancias, puede producirse un flujo de iones en contra del campo eléctrico o en contra del gradiente de concentraciones, tal como ocurre en ocasiones realmente en las membranas biológicas. El estudio de la situación de equilibrio permite deducir la ecuación de Nernst, que relaciona el flujo de iones con el gradiente de concentraciones y con la diferencia de potencial eléctrico entre uno y otro lado de la membrana. Gran parte de nuestros conocimientos sobre este fenómeno se basan en aplicaciones de dicha ecuación.

El origen de la vida sobre la Tierra y su evolución hacia formas cada vez más complejas son algunos de los enigmas más intrigantes para los científicos. En el capítulo 12 se examina la relación existente entre la entropía de un sistema y su orden microscópico. Allí vemos que no se trata de una noción abstracta de orden, sino de un concepto cuantificable. Cuando decimos que los seres vivos son estructuras muy ordenadas, nos referimos a tres cuestiones distintas: orden estructural, orden funcional y orden jerárquico. Como ejemplo de orden estructural puede pensarse en los catalizadores metabólicos, las enzimas, que son macromoléculas con una organización espacial muy precisa y compleja. El organismo tiene que sintetizar estas estructuras.

Al referirnos a orden funcional pensamos que, incluso en las células más sencillas, la actividad metabólica normal implica miles de reacciones químicas acopladas. Estos procesos han de responder a una coordinación muy compleja. Además, los organismos pluricelulares se caracterizan por

funciones y estructuras al nivel supracelular de gran complejidad que precisan de un orden funcional y, además, de un orden jerárquico, que determina qué procesos son en cada momento preponderantes sobre otros.

Durante el crecimiento de un ser vivo se produce una disminución de entropía, debida al incremento del orden, tal como se acaba de describir. Puede decirse en este contexto que los seres vivos se alimentan de entropía negativa. El ser vivo no es un sistema aislado y no puede serlo. Un ser vivo al que se aíse por completo muere en poco tiempo. De modo que si se considera el ser vivo y su entorno, con el que interactúa, se cumple el segundo principio de la Termodinámica: la entropía aumenta en el conjunto del ser vivo y su entorno.

Los seres vivos son estructuras alejadas del equilibrio termodinámico y en un estado de permanente intercambio de energía con el entorno. A partir del segundo principio de la Termodinámica se ha desarrollado en las últimas décadas el estudio de los fenómenos fuera del equilibrio, disciplina que se denomina con el nombre genérico de Termodinámica de los procesos irreversibles. En particular, se ha podido explicar, mediante estas teorías, cómo pueden producirse espontáneamente estructuras más ordenadas a partir de sistemas desordenados. Estas estructuras reciben el nombre de disipativas, porque han de disipar continuamente energía en forma de calor para su mantenimiento y evolución, igual que los seres vivos. Algunas de las más simples se han reproducido en el laboratorio. El orden que se alcanza en estas estructuras se produce debido a las fluctuaciones de las magnitudes fisicoquímicas, tales como densidad, concentración de sustancias o velocidad de avance de las reacciones químicas. Se cree que el origen y el mantenimiento de la vida puede explicarse a partir de las leyes de la naturaleza mediante estos mecanismos, como ya sugirió Darwin al final de su vida.

10.7 Ejercicios propuestos

Ejercicio 10.1 *Hallar la variación que experimenta la entropía de 8 g de oxígeno, que ocupaban un volumen de 10 l, a una temperatura de 80 °C cuando pasan a ocupar un volumen de 40 l a una temperatura de 300 °C.*

Sol.: 5,4 J/K

Ejercicio 10.2 *Hallar la variación de la entropía correspondiente a la expansión isoterma de 6 g de hidrógeno desde una presión de 10^5 Pa hasta $0,5 \times 10^5$ Pa.*

Sol.: 17,3 J/K

Ejercicio 10.3 10 g de oxígeno se calientan desde una temperatura de 50 °C hasta 150 °C. Hallar la variación de entropía si el proceso es a) isócoro y si es b) isóbaro.

Sol.: a) 1,76 J/K b) 2,46 J/K

Ejercicio 10.4 Se calientan 22 g de nitrógeno hasta que su temperatura absoluta aumenta en el 20 %. Su entropía aumenta en 4,19 J/K. ¿En qué condiciones se ha efectuado el calentamiento, a volumen constante o a presión constante?

Sol.: A presión constante

Ejercicio 10.5 Calcular la variación de entropía debida al flujo de calor desde un foco a una temperatura superior T_s a otro foco a una temperatura inferior T_i , es decir, con un salto discontinuo de la temperatura. Un ejemplo realista de esta situación puede ser cuando una persona, a una temperatura de 36 °C, está comunicando su calor corporal (500 kJ en 8 horas de sueño) al entorno, que está a 25 °C.

Sol.: $\Delta S \approx 260 \text{ J/K}$

Ejercicio 10.6 Calcular la variación de entropía debida a la mezcla de un litro de agua a 90 °C con un litro de agua a 10 °C.

Sol.: $\Delta S = 550 \text{ J/K}$

Ejercicio 10.7 Estimar a qué temperatura se descompone el carbonato de magnesio (MgCO_3) en óxido de magnesio (MgO) y en anhídrido carbónico (CO_2). La entalpía estándar de la reacción es: $\Delta H^\circ = 100,59 \text{ kJ/mol}$ y la variación de entropía estándar $\Delta S^\circ = 174,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Sol.: 575 K

Ejercicio 10.8 La variación de entropía en el espacio comprendido entre las dos adiabáticas de un ciclo de Carnot es igual a 1 kcal/K. La diferencia de temperatura entre las dos isothermas es de 100 K. ¿Qué cantidad de calor se transforma en trabajo en cada ciclo?

Sol.: $4,2 \times 10^5 \text{ J}$

Ejercicio 10.9 Una máquina térmica ideal, que funciona según el ciclo de Carnot, realiza en cada ciclo un trabajo igual a $7,35 \times 10^4 \text{ J}$. La temperatura del foco caliente es de 100 °C y la del foco frío de 0°C. Hallar a) el rendimiento termodinámico de la máquina, b) la cantidad de calor que la máquina recibe del foco caliente en cada ciclo y c) la cantidad de calor que cede al foco frío en cada ciclo.

Sol.: a) $\eta = 26,8 \%$ b) $Q_s = 27,4 \times 10^4 \text{ J}$ c) $Q_i = 20,0 \times 10^4 \text{ J}$

Ejercicio 10.10 Una máquina frigorífica ideal, que funciona según el ciclo de Carnot inverso, realiza en cada ciclo un trabajo igual a $3,7 \times 10^4 \text{ J}$. La zona fría del frigorífico está a una temperatura de -10°C y la habitación donde funciona está a 17°C . Hallar a) el rendimiento termodinámico del ciclo, b) la cantidad de calor que se absorbe de la zona fría en cada ciclo y c) la cantidad de calor que se cede a la habitación en cada ciclo.

Sol.: a) 970% b) 360 kJ c) 397 kJ

Ejercicio 10.11 Una bomba de calor ideal funciona según el ciclo de Carnot inverso, extrayendo calor de una corriente de agua exterior a 2°C y transmitiéndolo a una vivienda cuya temperatura es 27°C . Calcular el rendimiento termodinámico de la bomba de calor.

Sol.: 1.200%

Ejercicio 10.12 Una máquina de vapor cuya potencia es de $14,7 \text{ kW}$ consume cada hora $8,1 \text{ kg}$ de un carbón que tiene un rendimiento calorífico de $3,3 \times 10^7 \text{ J/kg}$. La temperatura de la caldera es de 200°C y la del condensador de 58°C . Hallar el rendimiento termodinámico de la máquina η_1 y compararlo con el de una máquina térmica ideal que funcionara según el ciclo de Carnot entre las mismas temperaturas.

Sol.: a) $\eta_1 = 20 \%$ b) $\eta_2 = 30 \%$

Ejercicio 10.13 La capacidad calorífica de los sólidos aislantes a muy bajas temperaturas es proporcional a T^3 (ley de Debye). A 10 K la capacidad calorífica molar de cierto sólido es $0,43 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. ¿Cuál es su entropía absoluta molar a esa temperatura?

Sol.: $S = 0,14 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

10.8 Referencias

Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. Oxford Univ. Press, 2000

Landau, L.D. *Curso de Física General*, Mir, 1984

Nicholls, D.G. y Ferguson, S.J. *Bioenergetics 3*. Academic Press, 2002

Protein Data Bank: <http://www.pdb.bnl.gov/>

Reif, F. *Fundamentos de Física estadística y térmica*. Eds. del Castillo, 1968

Savéliev, I.V. *Curso de Física General*. Mir, 1989

Schrödinger, E. *What is Life?* Cambridge Univ. Press, 1967

Zamora Carranza, Manuel. *Un estudio de los sistemas termodinámicos*. Eds. Univ. de Sevilla, 1998

Zemansky, M.W. y Dittman, R.H. *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, 1981

Volkenshtein, M.V. *Biophysics*. Mir, 1983

Capítulo 11. Transiciones de fase: la transpiración en los seres vivos

11.1 Fases de la materia

Es bien conocida la clasificación tradicional de la materia en estado sólido, líquido y gaseoso. También tenemos una cierta idea de las características microscópicas de cada uno de estos estados: en un sólido las moléculas ocupan posiciones definidas en el espacio, en un gas las moléculas se mueven caóticamente por todo el volumen disponible y en un líquido tiene lugar una situación intermedia, en la que las moléculas tienen cierta movilidad, pero más reducida que en los gases.

En Termodinámica se denomina fase a cada parte homogénea y de iguales propiedades de un sistema. Veamos algunos ejemplos. Si tenemos en un recipiente agua y cristales de hielo flotando, hay dos fases, la líquida y la sólida. Si tenemos un recipiente cerrado con aire en el interior, tenemos una sola fase, gaseosa, aunque en este caso con varias componentes, fundamentalmente nitrógeno y oxígeno. Las distintas modificaciones cristalográficas de una misma sustancia también son fases distintas. Por ejemplo, el diamante y el grafito son distintas fases del elemento carbono. La unión de líquidos inmiscibles, como el agua y el aceite, también consta de dos fases. En lo sucesivo, al referirnos a una fase sólida, nos estamos refiriendo a un cristal y no a un sólido amorfo, como el vidrio. En la última sección de este capítulo (estados metaestables) se precisa cuál es la naturaleza física de los sólidos amorfos.

Es una experiencia común que al enfriar el agua por debajo de su punto de congelación se forma la fase sólida, que es el hielo, o al calentarla hasta la temperatura de ebullición se convierte en vapor de agua. Estos son ejemplos cotidianos de transiciones de fase: el paso de una sustancia de una fase a otra fase en ciertas condiciones. El estudio de las transiciones de fase tiene mucho interés para la Biología. Recordemos, por ejemplo, que la cristalización del agua en las células provoca la muerte celular.

Vamos a comenzar estudiando las transiciones de fase de sustancias puras, es decir, formadas por una sola componente o especie química. En los sistemas binarios o de más componentes, las transiciones de fase son más complicadas, y veremos algunas de sus propiedades más adelante en el capítulo 15, “Disoluciones”.

Las transiciones de fase que vamos a estudiar van acompañadas de absorción o desprendimiento de calor, que se denomina calor latente. A estas transiciones se les llama transiciones de fase de primer orden. Una de sus propiedades más importantes es que dos o tres fases pueden estar juntas en equilibrio a determinados valores de la presión y la temperatura. Por ejemplo, podemos tener agua en equilibrio con hielo o con vapor de agua o, incluso, las tres fases del agua en equilibrio.

Existen otro tipo de transiciones de fase sin calor latente, como por ejemplo, la transición de un cristal desde una estructura cristalográfica a otra, que se denominan transiciones de fase de segundo orden. Su estudio no se considera en este texto.

11.1.1 Los gases densos y la ecuación de van der Waals

En las condiciones ordinarias, muchos gases se comportan prácticamente como gases ideales. Sin embargo, cuando la densidad del gas aumenta, aparecen desviaciones de ese comportamiento ideal. Ello es lógico, ya que la distancia media entre las moléculas del gas es más pequeña y la influencia de las fuerzas intermoleculares, que se desprecia en el caso del gas ideal, se hace más intensa. Los gases aumentan de densidad al aumentar la presión y al disminuir la temperatura.

Existe una ecuación de estado, llamada de van der Waals, que permite describir con precisión el comportamiento de los gases densos y la transición de fase de gas a líquido. Esta ecuación es una modificación de la ecuación de estado del gas ideal. Recordemos que esta última se puede escribir mediante la expresión (8.9):

$$pv = RT$$

donde v representa el volumen de un mol de gas o volumen molar. La ecuación de van der Waals se escribe:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (11.1)$$

Nótese que, comparando esta ecuación con la del gas ideal, se ha sumado a la presión un término que tiene en cuenta la fuerza de atracción entre las moléculas, y se resta al volumen molar un término que representa el volumen que ocupan las propias moléculas y, por tanto, no está disponible para el movimiento de las mismas. a y b son constantes propias de cada gas, que se determinan experimentalmente. La constante b , que tiene dimensiones de volumen molar, tiene un valor muy próximo al volumen molar del líquido de la sustancia en cuestión, lo que indica que en el líquido las moléculas están muy juntas. De modo que así como la ecuación del gas ideal era la misma para cualquier gas, en el caso de la ecuación de van der Waals, las constantes son distintas para cada sustancia. Por ejemplo, para el agua sus valores son:

$$a = 5,536 \text{ atm l}^2 \text{ mol}^{-2}, b = 3,049 \times 10^{-2} \text{ l mol}^{-1}$$

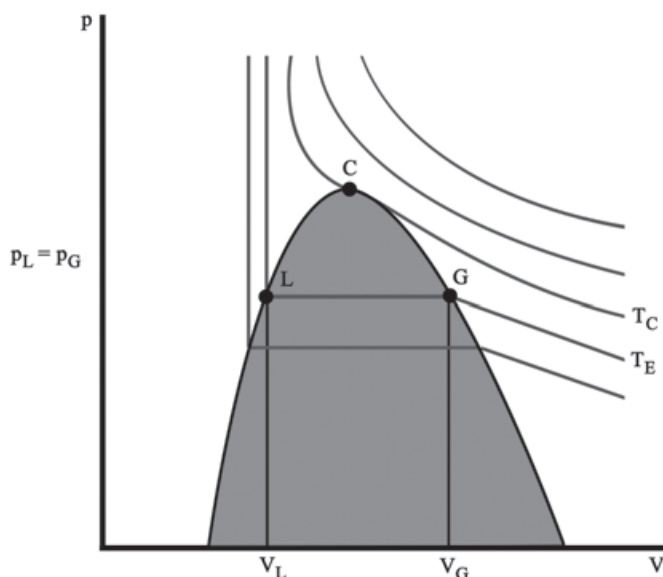


Fig 11.1. Representación gráfica de las isothermas de la ecuación de van der Waals en un diagrama presión-volumen. La campana sombreada es la zona donde la sustancia no existe en equilibrio como fase única. En la isoterma correspondiente a la temperatura T_E , la transición de fase tiene lugar desde el punto L (líquido) hasta el punto G (gas). La presión permanece constante en la transición ($p_L = p_G$). El volumen molar de la sustancia “salta” (es decir, sufre una variación discontinua) desde el valor V_L hasta V_G . Nótese que la isoterma crítica T_C separa las isothermas en las que hay transición de fase, a temperaturas inferiores a T_C , de aquellas en las que no hay transición, a temperaturas superiores a T_C .

En la figura 11.1 se representan en un diagrama presión-volumen las curvas que se obtienen de la ecuación anterior haciendo constante la temperatura T , es decir, las curvas de procesos isoterms. A temperaturas altas, las isothermas son completamente análogas a las ramas de hipérbola que obteníamos para

el gas ideal (sección 8.4). A temperaturas más bajas se observa un comportamiento sorprendente. Escojamos, por ejemplo, la isoterma correspondiente a la temperatura T_E . Su parte derecha, es decir, a bajas presiones, tiene un aspecto parecido a las isothermas del gas ideal. Pero al aumentar la presión a lo largo de la isoterma, alcanzamos el punto G (gas) y la curva continúa horizontalmente hasta el punto L (líquido). A continuación, se comporta como una recta casi vertical. Este comportamiento es el que describe la transición de fase, como vamos a ver.

Observación. Nota aclaratoria sobre la representación gráfica de la ecuación de van der Waals. La representación gráfica rigurosa de la ecuación de van der Waals en el interior de la campana que envuelve los estados inaccesibles, por ejemplo entre G y L, no es una línea recta horizontal, como aparece en la figura 11.1, sino una curva más suave. Sin embargo, el proceso físico que se produce realmente en la transición de fase próxima al equilibrio es el que se representa en la gráfica. En la última sección de este capítulo (estados metaestables) se precisa el comportamiento que puede tener una sustancia en los puntos interiores a la campana.

La curva muy vertical de la izquierda, desde el punto L hacia arriba, es decir, aumentando la presión, describe el comportamiento del líquido. Éste es muy poco compresible y, por tanto, su volumen molar disminuye muy lentamente cuando aumentamos la presión. De ahí esa recta casi vertical, de pendiente negativa muy grande, un poco inclinada hacia la izquierda. La curva a la derecha del punto G describe el comportamiento del gas, bastante parecido al de un gas ideal. ¿Qué tenemos entre el punto G y el punto L? Nos encontramos con una zona en la que la sustancia no puede existir en un estado de equilibrio de una única fase con esos valores de la presión y el volumen. La sustancia se ha dividido en dos fases, líquida y gaseosa, que coexisten. A esta zona la llamamos espacio inaccesible para una única fase. En realidad, algunas propiedades de la sustancia dan un salto desde el punto G al punto L, o en sentido contrario. Esto es lo que llamamos licuefacción, cuando se produce de derecha a izquierda, o ebullición, cuando se produce en sentido contrario. Vemos en la figura que, en este paso, el volumen molar salta discontinuamente desde el valor v_g hasta el valor v_L . Veremos más adelante que entre G y L también se produce un salto discontinuo en la entropía de la sustancia.

Recordamos que la curva es una isoterma. Por tanto, los puntos G y L están a la misma temperatura T_E . En la figura vemos que la presión en los estados G y L es la misma, $p_L = p_G$. Por tanto, la transición de fase se produce a presión y temperatura constantes. Ésta es una de sus propiedades más importantes. ¿Cómo transcurre el proceso? Cuando el gas llega al punto G, se

va licuando en el punto L. Este proceso requiere eliminar cierta cantidad de energía, o absorberla cuando se trata de la evaporación. Ordinariamente, esta transferencia de energía se produce a cierta velocidad finita. Por ello, durante cierto tiempo, la fase líquida y la fase gaseosa de la sustancia coexisten. Si, durante esa coexistencia, cesa la transferencia de energía, ambas fases quedan juntas en equilibrio, a la misma presión y a la misma temperatura. Esta coexistencia de fases es otra de las características esenciales del proceso. La energía necesaria para la transición se denomina calor latente y se invierte en el cambio, también discontinuo, de la entropía de la sustancia.

Podemos examinar todas las isothermas próximas a T_E , y sus respectivos puntos análogos a G y L y vemos que permiten definir una curva con forma de campana, sombreada en la figura, que es la zona inaccesible para estados de equilibrio del diagrama. El vértice de esta campana se denomina punto crítico (en la figura C), y se caracteriza por unos valores de temperatura crítica T_C , presión crítica p_C y volumen crítico V_C .

11.2 Sistemas abiertos: el potencial químico

En Termodinámica se denominan sistemas abiertos aquellos en los que el número de partículas (moléculas, iones, etc.) puede cambiar por la interacción con el entorno. Hasta ahora hemos estudiado sistemas cerrados, en los que el número de partículas es constante en cualquier proceso. En un sistema abierto las magnitudes termodinámicas extensivas pueden cambiar, debido a la variación en el número de partículas que lo constituye. Una forma adecuada de describir estos cambios se basa en la introducción de una nueva magnitud que describe la variación de la energía de un sistema, debida a un cambio en el número de partículas. Esta magnitud es el potencial químico, que aquí se desarrolla a partir de la energía libre de Gibbs G , que según hemos visto en la sección 10.4 se definía mediante la expresión (10.16):

$$G = E - TS + pV \quad (11.2)$$

donde las variables E , T , S , p y V denominan, como es usual, la energía interna, la temperatura, la entropía, la presión y el volumen. Ya se dedujo en el capítulo anterior que la expresión diferencial de la energía libre de Gibbs (10.18) para un sistema cerrado es:

$$dG = -Sdt + Vdp \quad (11.3)$$

que expresa cómo varía la función G cuando se producen variaciones infinitesimales de T y P . Por tanto, sugiere que la forma más natural de expresar la energía libre de Gibbs G es en función de la presión y de la temperatura. La

fórmula también indica que en un proceso infinitesimal reversible a presión y temperatura constantes dG es cero y, por tanto, G es constante. Esta última propiedad de la energía libre de Gibbs (10.19) ya se describió en el capítulo anterior.

A continuación ampliaremos estos conceptos a un sistema abierto. En este caso, la energía libre de Gibbs, además de depender de la presión p y de la temperatura T , ha de depender de la cantidad de sustancia, ya que ésta es, en principio, variable. Suponemos, por tanto, que depende del número de moles n .

$$G = G(p, T, n)$$

en un sistema abierto de una componente.

Definición. *El potencial químico μ es el incremento de la energía libre de Gibbs G que se produce en un sistema cuando se le añade un mol de partículas en un proceso reversible, a temperatura T y presión p constantes. Dado que el potencial químico es una función que cambia de valor a medida que se añaden partículas al sistema, la expresión que resulta de la definición es:*

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}$$

donde n es el número de moles. Las dimensiones del potencial químico son de energía por mol y sus unidades, en el sistema SI, julios por mol (J/mol). La ecuación anterior indica que el potencial químico se obtiene hallando la derivada parcial de G con respecto al número de moles, manteniendo constantes la temperatura y la presión.

Una vez definido el potencial químico, la expresión (11.3) resulta para sistemas abiertos de una sola componente:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (11.4)$$

Puede demostrarse que se cumple la relación:

$$\mu(p, T) = \left(\frac{\partial G(p, T, N)}{\partial n} \right)_{p, T} = g(p, T) \frac{dn}{dn} = g(p, T)$$

Es decir, que **en un sistema abierto de una componente, el potencial químico es igual a la energía libre de Gibbs molar.**

Puede calcularse la diferencial de la expresión anterior y se obtiene:

$$dg = d\mu = -sdT + vdp \quad (11.5)$$

donde s es la entropía molar y v el volumen molar.

Veamos ahora que **cuando un sistema está formado por dos fases de la misma sustancia, el equilibrio se produce cuando el potencial químico de la sustancia en ambas fases es igual**. Consideremos la situación representada en la figura 11.2.

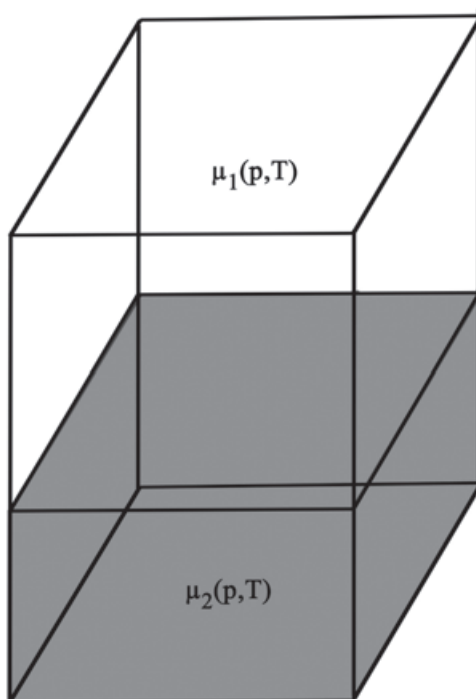


Fig. 11.2. El recipiente cerrado contiene una sustancia en fase líquida (sombreada) y en fase vapor, ésta por encima del líquido. Ambas fases están en contacto. En el equilibrio, los potenciales químicos de ambas fases han de ser iguales: $\mu_1(p,T) = \mu_2(p,T)$.

En un recipiente hay dos fases en contacto de una misma sustancia. Por ejemplo, puede tratarse de agua líquida y vapor de agua. Suponemos la situación más general, en la que las funciones que describen el potencial químico μ_1 , y, por tanto, la energía libre de Gibbs G_1 en una fase, en función de p , T y n , son distintas de las funciones μ_2 y G_2 en la otra fase, porque sus propiedades termodinámicas son diferentes. Supongamos que el sistema se mantiene a temperatura y presión constantes, pero una cantidad de sustancia dn pasa de la fase 1 a la fase 2, por lo que dicho dn es negativo para la fase 1 y positivo para la fase 2. Empleando la expresión (11.4) y, teniendo en cuenta que al ser T y p constantes se anulan las diferenciales de estas variables, resulta que la variación de energía libre de Gibbs de la fase 1 es:

$$dG_1 = -\mu_1 dn$$

y la de la fase 2 es:

$$dG_2 = +\mu_2 dn$$

Si consideramos ahora el sistema conjunto formado por las dos fases, obtenemos que la variación de energía libre de Gibbs G es la suma de las dos variaciones anteriores:

$$dG = dG_1 + dG_2 = (\mu_2 - \mu_1)dn \quad (11.6)$$

Si uno de los potenciales químicos es mayor que el otro, por ejemplo $\mu_1 > \mu_2$, se produce una disminución de energía libre de Gibbs al pasar sustancia de 1 a 2. De acuerdo con lo visto en la sección 10.4 del capítulo anterior, esto implica que el proceso se produce espontáneamente y, por tanto, el sistema no está en equilibrio.

Así, el equilibrio de las dos fases implica que $\mu_1 = \mu_2$ y que no hay transferencia neta de sustancia de una fase a la otra.

El potencial químico regula el flujo de partículas iguales entre dos sistemas en contacto. Cuanto mayor es la diferencia de potencial químico entre los dos sistemas, mayor es el flujo de partículas de uno a otro. El flujo de partículas tiene tendencia a producirse desde las zonas de potencial químico más elevado hacia las zonas de potencial químico más bajo, análogamente a como sucede en todos los potenciales definidos en la Física.

11.3 Diagrama de fases de una sustancia pura: el agua

Hemos visto que el equilibrio de fases se produce cuando los potenciales químicos, que son funciones de la presión y la temperatura, de las dos fases son iguales.

Si tomamos, por ejemplo, la transición líquido vapor, la igualdad de potenciales químicos se expresa mediante la ecuación:

$$\mu_L(p, T) = \mu_V(p, T)$$

donde el subíndice L representa el líquido y el subíndice V el vapor, y se ha hecho explícita la dependencia de las variables. Esta igualdad es la ecuación de una curva en el plano $p - T$. Luego, si representamos los puntos de coexistencia de la transición en un diagrama presión-temperatura, estos aparecen sobre una curva, denominada igualmente curva de vaporización (paso del

líquido a gas) o de condensación o licuefacción (paso del gas a líquido). Análogamente pueden analizarse las transiciones sólido-líquido (fusión o solidificación) y sólido-vapor (sublimación), con sus correspondientes curvas de equilibrio.

Ahora podemos preguntarnos si es posible la coexistencia de las tres fases, líquido, vapor y sólido. Si esto es así, deberá ser igual el potencial químico de las tres fases:

$$\mu_L(p, T) = \mu_V(p, T) = \mu_S(p, T)$$

Este es un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, p y T , cuya solución es un punto único, que además ha de ser la intersección común de las tres curvas de equilibrio. Este punto se denomina punto triple. La presión, la temperatura y el volumen molar de cada fase tienen un valor fijo en el punto triple.

Por extensión, el análisis anterior nos indica que si un sistema puede tener cuatro o más fases, sólo pueden coexistir simultáneamente tres de ellas. En el caso del agua, el hielo solidifica en varios sistemas cristalográficos, a distintas presiones y temperaturas. Pero en el punto triple de agua, hielo y vapor sólo puede estar presente uno de ellos.

En la figura 11.3 se representa el diagrama de fases del agua pura. Como ya se ha comentado, los diagramas de fase de sistemas binarios o de más componentes son más complicados. Sin embargo, los diagramas de fases de las sustancias puras son, como regla general, todos análogos, exceptuando los valores concretos de la presión y temperatura en los que se produce la transición, que varían para cada sustancia. En el diagrama pueden verse tres curvas: la de la derecha, de vaporización o condensación, la superior a la izquierda, de fusión o solidificación, y la inferior, de sublimación. Las tres curvas confluyen en el punto triple T_R . La curva de vaporización acaba, a altas presiones, en el punto crítico C .

La sublimación, de la que no hemos hablado hasta ahora, es la transición directa de sólido a gas. Como vemos en el diagrama, la sublimación tiene lugar en un amplio rango de presiones y temperaturas. En algunas sustancias, como es el caso del anhídrido carbónico CO_2 , la sublimación es la transición de fase habitual a la presión atmosférica.

La curva de la derecha, que va desde el punto triple T_R hasta el punto crítico C , es la curva de vaporización. Cada punto de esta curva representa un estado de coexistencia de agua líquida y de vapor de agua. Por ejemplo, el punto E representa la coexistencia de agua y vapor a la temperatura T_E ,

es decir, la unión de los puntos G (gas) y L (líquido) de la figura anterior. En efecto, este punto representa ese estado de coexistencia de fases a una temperatura determinada T_E y a una presión determinada p_E , que en la figura 11.1 venía representado por dos puntos, dado que el volumen varía discontinuamente del principio al final. Como en esta representación no aparece el volumen, ni la entropía, no se observa el salto discontinuo que se observaba en dicha figura, ni aparece la zona inaccesible con forma de campana.

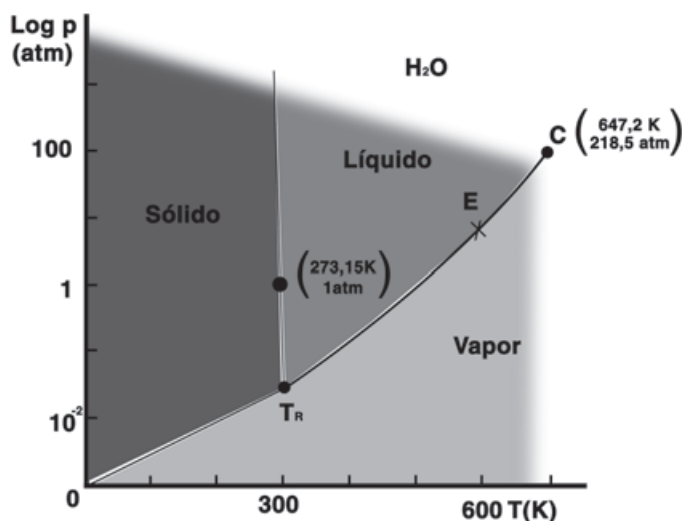


Fig. 11.3. Curvas de equilibrio de fases del agua pura, representadas en un diagrama presión-temperatura (p-T). T_R es el punto triple y C, el punto crítico. La escala de presiones es logarítmica, mientras que la de temperaturas es lineal. Obsérvese que la pendiente de la curva de solidificación tiene pendiente negativa.

Nótese, observando las correspondientes escalas, que la presión en la curva de coexistencia aumenta muy rápidamente al aumentar la temperatura. Así, desde el punto triple hasta el punto crítico la temperatura se multiplica por un factor 2,5, mientras que la presión se multiplica por 300.000. Más adelante justificaremos cuantitativamente esta propiedad. La curva de vaporización termina, por arriba, en el punto crítico C. A presiones y temperaturas iguales o superiores a las de este punto desaparece la distinción entre líquido y vapor.

Análogamente a lo que ocurre en la vaporización, también en la fusión y en la sublimación se producen saltos discontinuos en el volumen molar y, por tanto, saltos discontinuos en la densidad del agua, ya que ésta es proporcional al inverso del volumen molar.

11.3.1 Ecuación de Clapeyron

Es instructivo calcular la pendiente de estas curvas, porque ello permite conocer cuantitativamente cómo cambia la presión de equilibrio de dos fases cuando cambia la temperatura. Cada punto de una curva representa un estado de coexistencia de fases. Por ejemplo, un punto en la curva de fusión representa una mezcla de hielo y agua en equilibrio. A presión atmosférica, la temperatura de la mezcla será 0°C . Las dos fases están en equilibrio, de modo que sus potenciales químicos son iguales, y no hay un flujo neto de partículas de una fase a la otra. Si llamamos μ_s al potencial químico de la fase inicial sólida, hielo, y μ_L al de la fase líquida final, agua, tendremos:

$$\mu_s = \mu_L$$

o, lo que es lo mismo, para las funciones molares de Gibbs,

$$g_s = g_L$$

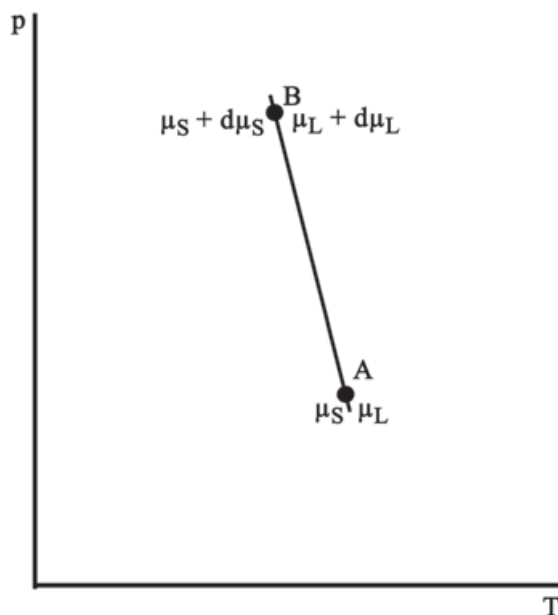


Fig. 11.4. Porción infinitesimal de la curva de equilibrio sólido-líquido de cierta sustancia. En el punto A, de equilibrio de fases, $\mu_s = \mu_L$. En el punto B, también de equilibrio de fases, $\mu_s + d\mu_s = \mu_L + d\mu_L$. Se deduce que: $d\mu_s = d\mu_L$. Esta igualdad permite obtener la ecuación de Clapeyron.

Ahora, tal como se ve en la figura 11.4, nos movemos a lo largo de la curva de fusión a un punto próximo, variando infinitesimalmente la presión y la temperatura. En el nuevo punto, también tenemos equilibrio entre el hielo y el agua y, por tanto, los potenciales químicos de las dos fases siguen siendo

iguales, aunque con un valor ligeramente distinto al que tenían en el punto anterior. De aquí se deriva que la variación de potencial químico en una fase es igual a la variación en la otra:

$$d\mu_s = d\mu_L \Rightarrow dg_s = dg_L$$

Sustituyendo en la última igualdad las variaciones de la energía libre de Gibbs molar, de acuerdo con la ecuación (11.5), obtenemos:

$$-s_s dT + v_s dp = -s_L dT + v_L dp$$

y, reagrupando términos:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_L - s_s}{v_L - v_s} \quad (11.7)$$

Esta igualdad, denominada *ecuación de Clapeyron*, determina la pendiente de la curva de equilibrio de fases de la fusión $p = f(T)$.

Veamos lo que significa. Nótese que en el denominador del segundo miembro aparece la diferencia de volúmenes molares entre las dos fases, que corresponde al salto discontinuo en el volumen discutido al estudiar la ecuación de van der Waals (11.1). En el numerador aparece la diferencia entre la entropía final y la entropía inicial, que también sufre un salto discontinuo. De acuerdo con la interpretación microscópica de la entropía como una medida del orden del sistema, puede afirmarse que en la sustancia aumenta el desorden bruscamente, al pasar de la fase más condensada a la menos condensada, es decir, en este caso, de sólido a líquido. En el caso de la fusión y de la sublimación, es evidente que el cristal, debido a su estructura, está más ordenado que el líquido o el gas. En el caso de la transición de líquido a gas, el mayor desorden de este último procede esencialmente del hecho de ocupar un mayor volumen molar y, por tanto, de que las moléculas puedan ocupar un rango de posiciones mayor que en el líquido.

El incremento de entropía a temperatura constante requiere de una aportación de calor al sistema, que hemos llamado calor latente L . La sustancia puede pasar de una fase a otra en los dos sentidos con toda la lentitud imaginable. Examinemos, por ejemplo, el caso del líquido y el vapor. Cuando están en equilibrio, una pequeña transferencia de calor al sistema, a presión y temperatura constantes, provoca el paso de una pequeña cantidad de sustancia de la fase líquida a la fase vapor. Este proceso se puede realizar con toda la lentitud que se pueda imaginar. También se puede producir en sentido inverso, transfiriendo una pequeña cantidad de calor al exterior, con la consiguiente condensación de una pequeña parte del gas, igualmente con toda la lentitud

que se desee. Por tanto, se trata de un proceso reversible. Vamos a tener en cuenta esta reversibilidad, para calcular una expresión más práctica del incremento de entropía ΔS .

$$\Delta S = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \frac{1}{T} \int (\delta Q)_{rev} = \frac{L}{T} \quad (11.8)$$

En esta expresión la primera igualdad se deriva de la fórmula (10.3) para la entropía obtenida mediante el segundo principio de la Termodinámica, en la segunda se ha considerado que el proceso transcurre a temperatura constante y, para la tercera igualdad, se ha tenido en cuenta que el calor transferido durante el proceso es, por definición, el calor latente L .

Al sustituir este resultado en la anterior expresión (11.8) de la ecuación de Clapeyron, debe notarse que en aquélla aparece el incremento de entropía molar, de modo que se obtiene la relación:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_L - v_s)} \quad (11.9)$$

en la que L es el calor latente por mol de sustancia.

Esta ecuación es válida para todas las transiciones de fase en las que hay un calor latente, que se denominan transiciones de fase de primer orden. Las transiciones de fusión, sublimación y vaporización se encuentran en esta categoría. Cuando la transición es de sólido o líquido a gas, el volumen molar del gas siempre es mayor que el de la fase inicial, de modo que tanto el numerador como el denominador son positivos y la pendiente de la curva de equilibrio (figura 11.3) es positiva: al aumentar la temperatura, aumenta la presión.

En la fusión esto no siempre es así. Una de las pocas excepciones al comportamiento más habitual es la del agua. El volumen molar del hielo es mayor que el del agua. Por ello, el hielo, menos denso, flota en la superficie del agua. Normalmente, una sustancia en estado sólido es más densa que su líquido y se hunde en él. En ese caso la curva de equilibrio tiene pendiente positiva, igual que ocurre con la de vaporización del agua. Cuando se congela parcialmente una botella de aceite, el aceite sólido es más denso que el aceite líquido y cae al fondo. Sin embargo, con el agua y el hielo ocurre lo contrario. Esta es la razón de que la curva de equilibrio de la fusión del agua tenga pendiente negativa.

En la Química es usual llamar entalpías de cambio de fase a los calores latentes de cambio de fase. En efecto, en la ecuación (9.24) de la sección 9.5 veíamos que la transferencia de calor a un sistema a presión constante produce un cambio ΔH de su entalpía. Ambas denominaciones son correctas.

Observación. Características especiales del agua. La propiedad de que el agua líquida sea más densa que el sólido se debe a sus características especiales de ser una molécula muy polar, como veremos en Electricidad. El hecho de que el agua sea un magnífico disolvente de muchas sustancias, especialmente iónicas y orgánicas, se deriva también de esta propiedad, que sin duda tiene una importancia notable en el origen y el transcurso de los procesos vitales.

En el líquido se forman transitoriamente puentes de hidrógeno, es decir, enlaces entre las moléculas propiciados por la atracción de un átomo de hidrógeno de una molécula a un átomo de oxígeno de la molécula vecina, lo que produce una gran compactación, que resulta ser superior a la del hielo.

La energía de enlace de estos puentes de hidrógeno es la causa, también, de que los calores latentes de fusión y de vaporización del agua sean especialmente altos en relación con los de otros hidruros ligeros, y de que el agua sea líquida a temperaturas relativamente elevadas, a las que sustancias de composición química análoga son gaseosas. Es obvio que la vida, tal como la conocemos, íntimamente ligada a las reacciones en medio acuoso, tiene una estrecha relación con estas propiedades del agua.

Tabla 11.1. Temperatura de fusión y de vaporización a presión atmosférica de varias sustancias y calores latentes de fusión y vaporización				
Sustancia	T_f (K)	L_f (kJ/kg)	T_v (K)	L_v (kJ/kg)
Agua	273,15	333,5	373,15	2.257
Alcohol etílico	159	109	351	879
Cobre	1356	205	2.839	4.726
Nitrógeno	63	25,7	77,35	199
Oro	1.336	62,8	3.081	1.701
Oxígeno	54,4	13,8	90,2	213

Ejemplo. Cálculo de la pendiente de la curva de vaporización del agua a 100 °C. Volumen molar del gas a 100 °C, $v_g = 30$ l/mol. Volumen molar del líquido a 100 °C, $v_l = 0,0187$ l/mol. Calor latente de vaporización 2.257 J/g.

Ponemos las unidades en el sistema SI y el calor latente en J/mol para que todos los datos sean consistentes y obtendremos el resultado en unidades SI, es decir, Pa/K.

$$v_g = 30 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}, v_l = 0,0187 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$L_v = 2.257 \times 10^3 \frac{J}{kg} \times 18 \times 10^{-3} \frac{kg}{mol} = 40,6 \times 10^3 \frac{J}{mol}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v_g - v_l)} = \frac{40,6 \times 10^3}{373(30 - 0,0187) \times 10^{-3}} = 3,62 \times 10^3 \frac{Pa}{K}$$

Nótese que en el denominador el volumen molar del líquido puede despreciarse frente al del gas. Si deseamos el resultado en atmósferas, sustituimos (véase la tabla 8.1):

1 atm = 101×10^3 Pa, y obtenemos:

$$\frac{dp}{dT} = 3,58 \times 10^{-2} \frac{atm}{K}$$

Esta fórmula permite calcular variaciones de presión para pequeñas variaciones de temperatura.

Por ejemplo, tomando $\Delta T = 10$ K, la presión de equilibrio a 110 °C será:

$$\Delta p = 10 \times 3,58 \times 10^{-2} atm = 0,358 atm$$

$$p = p_0 + \Delta p = 1 + 0,358 = 1,358 atm$$

Por tanto, la presión buscada es 1,358 atm. Como la curva de equilibrio de fases es exponencial, con esta extrapolación lineal cometemos cierto error. En este caso, se puede obtener fácilmente un resultado más preciso utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron (11.12), que se verá en la sección siguiente.

Ejemplo. Cálculo de la pendiente de la curva de fusión del hielo a 0 °C. Volumen molar del hielo a 0 °C, $v_h = 0,0196$ l/mol. Volumen molar del agua a 0 °C, $v_l = 0,0179$ l/mol. Calor latente de fusión, 333,5 J/g.

Efectuamos cambios de unidades análogos a los del ejemplo anterior y obtenemos:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_f}{T(v_l - v_h)} = \frac{333,5 \times 18}{273(0,0179 - 0,0196) \times 10^{-3}} = -12,9 \times 10^6 \frac{Pa}{K}$$

Nótese que la pendiente es negativa, debido a que el volumen molar del hielo es menor que el del agua. En valor absoluto, el resultado es algunos miles de veces mayor que en el caso de la vaporización. En la fusión se requieren presiones muy elevadas para cambiar la temperatura de equilibrio de fases.

Este ejercicio se puede aplicar para saber a qué temperatura se congela el agua en el mar a una profundidad de 3.000 m, por ejemplo. De momento, no contemplamos el efecto de la salinidad, sino únicamente el de la presión. Pasando el resultado anterior a atmósferas, obtenemos $-127 \text{ atm} / \text{K}$, y teniendo en cuenta que, a 3.000 m, la presión es de unas 300 atm, calculamos:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{-127} = -\frac{300}{127} = -2,36 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Obtenemos que a esas profundidades puede existir agua líquida en el océano hasta una temperatura de $-2,36 \text{ }^{\circ}\text{C}$. De hecho, a esas profundidades y cerca de los casquetes polares se da esa circunstancia, y, lo que es aún más notable, existen peces y crustáceos adaptados a vivir a esas temperaturas y presiones.

11.3.2 La vaporización y la sublimación: ecuación de Clausius-Clapeyron

Se denomina *vapor saturado* al vapor que se encuentra en equilibrio con su líquido. A la presión a la que se produce dicho equilibrio para cada temperatura T se le llama *presión del vapor saturado*. Podemos considerar la curva de equilibrio de la vaporización como curva que representa la dependencia de esta presión respecto de la temperatura manteniendo la situación de equilibrio. Si el sistema líquido-vapor no se encuentra cerca de la temperatura crítica, el volumen molar del gas es mucho mayor que el del líquido. Por ejemplo, a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, el volumen molar del vapor de agua es 1.600 veces mayor que el del líquido. En el caso de la sublimación, la presión de vapor del gas es normalmente muy baja, de modo que el requisito anterior se cumple siempre.

En estas condiciones, la ecuación de Clapeyron (11.9) se puede simplificar mediante algunas aproximaciones. Como el volumen molar del gas es muy grande, suponemos que se comporta como un gas ideal y, además, despreciamos el volumen molar del líquido frente al del gas. Así, sustituyendo en dicha ecuación (11.9) el volumen molar del gas ideal obtenemos:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T v_L} = \frac{L}{T RT / p} = \frac{L p}{R T^2} \quad (11.10)$$

Esta expresión es integrable elementalmente, ya que podemos separar las variables p y T en los dos miembros:

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

Integrando, obtenemos

$$\ln p = \text{const} - \frac{L}{RT} \quad (11.11)$$

y despejando la presión p :

$$p = A e^{-\frac{L}{RT}} = A \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad (11.12)$$

siendo A una constante. Esta ecuación se denomina de Clausius-Clapeyron. Como veremos en el ejemplo siguiente, dado su carácter exponencial indica que la presión de vapor saturado varía muy rápidamente en función de la temperatura absoluta. Debe subrayarse nuevamente que esta ecuación sólo es válida cuando una de las fases en equilibrio es un gas diluido. Esta situación se cumple en el caso de la vaporización, cuando no se está cerca del punto crítico, y se cumple prácticamente siempre en el caso de la sublimación, en el que la presión de equilibrio de fases sólido-gas es muy baja.

Debe resaltarse también que tanto en esta ecuación como en la de Clausius estamos suponiendo implícitamente que el calor latente L es constante, cuando cambian la presión y la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio. Esta hipótesis se cumple razonablemente para intervalos de temperatura amplios, pero no para variaciones más grandes, en cuyo caso el cálculo ha de ser más detallado, lo cual es posible pero rebasa el nivel de este texto.

Ejemplo. Cálculo de la presión del vapor saturado de agua a 110 °C, sabiendo que la presión de vapor saturado a 100 °C es de 1 atm. El calor latente de vaporización del agua es 2.257 J/g.

Utilizamos la última ecuación (11.12), en la que el argumento $-\frac{L}{RT}$ de la exponencial no debe tener dimensiones físicas, ya que se trata de una función trascendente. Por tanto, numerador y denominador deben expresarse en las mismas unidades. Pasando el calor latente por gramo a calor latente por mol, resulta:

$$-\frac{L}{RT} = -\frac{2.257 \times 18 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot T(\text{K})} = -\frac{4.063 \text{ (K)}}{T(\text{K})}$$

Con el fin de eliminar la constante A , desconocida, dividimos la ecuación particularizada para 110 °C, por la ecuación para 100 °C poniendo, además, las temperaturas en grados absolutos. Obtenemos:

$$\frac{p_{110}(atm)}{p_{100}(atm)} = \frac{A \exp\left(-\frac{L}{R \times 383}\right)}{A \exp\left(-\frac{L}{R \times 373}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{4.871}{383}\right)}{\exp\left(-\frac{4.871}{373}\right)} = 1,41$$

$$p_{110}(atm) = 1,41 \times p_{100}(atm) = 1,41 atm$$

Dado que el resultado lo hemos obtenido como un cociente de presiones, no ha sido imprescindible cambiar las unidades de presión al sistema SI. Como anticipábamos, a una pequeña variación en la temperatura de equilibrio, de 10 K sobre 373 K (del 2,6 %) corresponde una enorme variación de presión, del 41 %.

Este cálculo se puede realizar, alternativamente, hallando la constante A con los valores de p y T a una atmósfera y 100 °C, y estimando después la presión a 110 °C con la ecuación (11.12).

Más arriba se ha resuelto el mismo problema utilizando la ecuación de Clapeyron y se obtenía como resultado 1,358 atm. El resultado que acabamos de obtener con la ecuación de Clausius-Clapeyron difiere de este valor sólo en un 4 %, y es el más exacto de los dos.

A continuación se presenta una tabla de valores de la presión de vapor saturado de agua para algunas temperaturas desde 0 °C hasta el punto crítico, que es el primer dato de la tabla. También se indican los volúmenes molares de la fase líquida v_L y de la fase vapor v_V en los mismos puntos de equilibrio de fases.

Tabla 11.2. Valores de equilibrio líquido-vapor del agua			
Temperatura (°C)	Presión (atm)	v_L (l/mol)	v_V (l/mol)
374,1	218,3	0,0570	0,0570
300	84,8	0,0252	0,389
250	39,2	0,0224	0,897
200	15,3	0,0207	2,28
150	4,69	0,0196	7,04
100	1,00	0,0187	30,0
80	0,466	0,0185	61,1
60	0,196	0,0183	138
40	0,0728	0,0180	350
37	0,0621	0,0180	411
30	0,0418	0,0180	590
20	0,0230	0,0179	1.004
15	0,0168	0,0179	1.400
10	0,0121	0,0179	1.910
5	0,00856	0,0179	2.640
0	0,00626	0,0179	3.700

Nótese que en un amplio rango de temperaturas, de 0 °C hasta 40 °C, el volumen molar del líquido es el que se puede calcular suponiendo que un mol de agua tiene una masa de 18 g, que ocupa un volumen de 18 ml. Es decir, suponiendo que la densidad es de 1 kg/l. A temperaturas superiores el volumen molar del líquido aumenta rápidamente. Es obvio que en esas circunstancias los fenómenos de convección, debidos a las diferencias de densidad entre partes del fluido a distinta temperatura, adquieren importancia. Por ello, cuando se calienta un recipiente con agua mediante una fuente calorífica situada en su fondo, las corrientes de convección en el líquido facilitan que se caliente uniformemente toda el agua del recipiente.

Es instructivo también comparar el volumen molar del gas a 0 °C con el de un gas ideal en condiciones normales que es de 22,4 l. Si multiplicamos los 3.700 l/mol de la tabla por la presión de 0,00626 atm, obtenemos el volumen molar correspondiente a una presión de una atmósfera, de 23,2 l, que se aleja muy poco, menos de un 4 % del valor del gas ideal.

En la tabla se aprecia asimismo que la presión varía mucho más rápidamente que la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio, desde milésimas de atmósfera cerca de los cero grados centígrados hasta más de doscientas en el punto crítico. Esta dependencia ya ha sido justificada en razón del comportamiento exponencial de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

11.3.3 Transformación del vapor en el líquido sin transición de fase

En la tabla anterior puede observarse que a temperaturas bajas los volúmenes molares de la fase líquida y la fase vapor son muy distintos. Sin embargo, al aumentar la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia de fases el volumen molar del líquido aumenta lentamente y el volumen molar del vapor disminuye rápidamente, con lo que la diferencia cualitativa entre el líquido y el vapor disminuye hasta que, en el punto crítico ($T_c = 374,1$ °C), los volúmenes molares son iguales. En este punto ha desaparecido la distinción entre líquido y vapor.

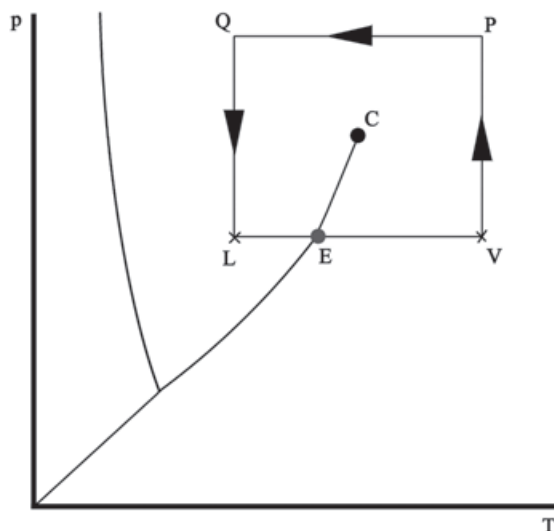


Fig. 11.5. Transformación de un gas en líquido sin transición de fase. Cuando una sustancia, inicialmente en estado gaseoso (punto V), efectúa el recorrido VPQL, en el diagrama de fases de la figura, se transforma gradualmente en líquido, alcanzando el punto L sin transición de fase. Nótese que este recorrido pasa por encima del punto crítico C. En cambio, cuando recorre el tramo VL, con el mismo estado inicial y el mismo estado final que el recorrido anterior, sí se produce la transición de fase, en el punto E.

Examinemos ahora, con ayuda de la figura 11.5, el proceso mediante el cual es posible transformar el vapor en líquido sin transición de fase. Consideremos los estados que llamamos L (líquido) y V (vapor). Es obvio que si recorremos la recta VL ésta corta a la curva de equilibrio de fases líquido-vapor en el punto E. En este punto se inicia la condensación del vapor en líquido y coexisten ambas fases. Para continuar disminuyendo la temperatura del sistema a lo largo de la recta considerada, antes todo el vapor debe condensarse en líquido, mediante un salto discontinuo de su volumen.

Si en lugar de recorrer la trayectoria VL, forzamos al vapor a que realice el proceso VPQL, los estados inicial y final son los mismos, pero en este caso no hay ningún punto en el que tengamos coexistencia de dos fases, al haber rodeado el punto crítico C. La transformación de vapor a líquido se ha producido de modo continuo y gradual, sin que en ningún momento podamos determinar si la sustancia es vapor o líquido. Para realizar esta experiencia, por ejemplo con vapor de agua, se necesita un recipiente de volumen variable. Aunque en el diagrama presión-temperatura que estamos considerando no se observa directamente el comportamiento del volumen, en estos procesos el volumen irá cambiando gradualmente, como se discute a continuación. En el primer tramo VP del segundo proceso, al aumentar la presión a temperatura constante, disminuye el volumen. El segundo tramo PQ es una disminución

de temperatura a presión constante, en la que también disminuye el volumen y, finalmente, en el tramo QL, que es una disminución de presión a temperatura constante, aumenta el volumen de acuerdo con las ecuaciones (8.11-14).

Sin embargo, en el primer proceso discutido anteriormente (VL), la mayor parte de la variación total de volumen se produce como un salto en la transición de fase. De hecho, estamos acostumbrados a pensar que la distinción entre líquido y vapor es muy clara porque, en condiciones ordinarias, el agua y otros líquidos que nos son familiares cambian de fase a través de la transición discontinua. Normalmente, un recipiente con agua presenta una superficie de separación, bien visible por los efectos de reflexión y refracción de la luz. Sin embargo, si una botella se llena hasta el tapón con agua líquida o con su vapor, es necesaria alguna medida física, como por ejemplo la de su peso, para determinar si contiene líquido o gas.

La posibilidad del cambio de fase sin transición brusca y, por tanto, la existencia de un punto crítico se debe a que en la transición líquido-vapor no hay ningún cambio brusco en la ordenación de las moléculas. Por ello, es posible realizarla de modo gradual. La diferencia entre el vapor y el líquido es esencialmente cuantitativa y no cualitativa, ya que ambas fases son desordenadas. En el caso de las transiciones de fusión y sublimación, la fase sólida tiene cierta simetría cristalina y la otra fase es desordenada, por lo que el cambio de simetría sólo puede producirse bruscamente. Siempre es posible decidir si se trata de una fase o de la otra. Por esta razón, las correspondientes curvas de equilibrio de sublimación y de fusión carecen de punto crítico.

De acuerdo con ello, es fácil deducir que las llamadas transiciones alotrópicas de un sólido, desde una forma cristalográfica a otra, conllevan un cambio brusco de simetría y, por tanto, su curva de equilibrio también carece de punto crítico. También se ha comentado anteriormente que estas transiciones no van acompañadas de transferencia de calor latente.

A continuación se presenta una tabla con los valores de la temperatura crítica, la presión crítica y la densidad crítica de algunas sustancias de interés.

Tabla 11.3. Magnitudes críticas de algunas sustancias			
Sustancia	T_c (K)	p_c (atm)	ρ_c (g / cm ³)
Agua	647,2	218,5	0,324
Alcohol etílico	516,6	63,1	0,28
Anhídrido carbónico	304,2	73,0	0,46
Oxígeno	154,4	49,7	0,43
Hidrógeno	33,2	12,8	0,031
Helio 4	5,25	2,26	0,069

Las temperaturas críticas del oxígeno, del hidrógeno y del helio son muy inferiores a la temperatura ambiente. Por ello, es imposible licuar estos gases a temperaturas ordinarias comprimiéndolos. Las bombonas a alta presión, de hasta unas 200 atmósferas, en que se almacenan a temperatura ambiente para su utilización en la sanidad o en la industria, contienen estas sustancias en un estado por encima del punto crítico, que convencionalmente se llama forma gaseosa, aunque no se puede distinguir claramente de la forma líquida por sus propiedades macroscópicas. En cambio, otros gases de uso corriente, como el butano o el propano, tienen temperaturas críticas superiores a la temperatura ambiente. Por ello, cuando se almacenan en bombonas a alta presión, una parte está condensada en forma de líquido. Es interesante notar que la densidad crítica del agua es aproximadamente un tercio de su densidad en condiciones normales.

11.3.4 El punto triple

Ya hemos demostrado que las tres curvas de equilibrio de fases de una sustancia pura, como el agua, confluyen en un punto, denominado punto triple, en el que coexisten las tres fases.

No es difícil conseguir mediante la experimentación el punto triple de una sustancia. Veamos cómo, por ejemplo, con el agua. Para ello, se emplea una celda de punto triple. En la celda se introduce agua pura. Posteriormente, se eliminan los restos de otros gases mediante una bomba de vacío y se sella herméticamente la celda, con lo que el volumen no ocupado por el líquido se llenará de vapor de agua. A continuación, se mete la celda en un congelador hasta que aparecen algunos cristales de hielo. Finalmente, se aísla la celda frente a intercambios de calor y se espera a que se establezca el equilibrio térmico. Si, en esta última situación, se observa que en la celda tenemos líquido, sólido y gas, podemos asegurar que la sustancia se encuentra en el punto triple.

El punto triple tiene una propiedad muy importante para la termometría: **su temperatura tiene un valor fijo que no depende de ninguna variable.** Al estudiar las transiciones de fase, hemos constatado que la temperatura de fusión y la temperatura de ebullición de una sustancia dependen de la presión. Por ello, su utilización como puntos fijos para definir escalas de temperatura no es muy precisa, ya que la fijación y medida de una presión determinada es bastante complicada. Recordemos que la presión atmosférica cambia con la altura y con las condiciones meteorológicas. Por esta razón, en la definición actual de la escala de temperatura, la ITS-90, se utilizan los puntos triples de diversas sustancias para la definición de la escala. En particular, la

temperatura del punto triple del agua es $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, muy próxima al punto de fusión a la presión de una atmósfera. Recordemos que $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponden a $273,15\text{ K}$, de manera que la temperatura del punto triple del agua en grados absolutos es $273,16\text{ K}$.

Las restantes temperaturas de punto triple que se utilizan en la escala son las del hidrógeno ($13,84\text{ K}$), neón ($24,55\text{ K}$), oxígeno ($54,36\text{ K}$), argón ($83,81\text{ K}$) y mercurio ($234,32\text{ K}$).

En el punto triple también tienen un valor único los volúmenes molares de cada una las tres fases y la presión del sistema. Un caso interesante es el del anhídrido carbónico (CO_2), cuyo punto triple tiene una presión muy superior a la atmosférica ($5,11\text{ atm}$). Por tanto, a la presión atmosférica esta sustancia está en estado gaseoso a temperatura ambiente y se condensa en el correspondiente cristal, llamado nieve carbónica, al disminuir la temperatura por debajo de $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$. Su transición de fase ordinaria, entiéndase en condiciones normales de presión, es la sublimación. Si tenemos una bombona de anhídrido carbónico a alta presión, como las que se utilizan en la industria, y abrimos la válvula de salida, la expansión del gas provoca una fuerte disminución de temperatura y, como el sistema está a presión atmosférica, se forma nieve carbónica a la salida. Cuando la nieve carbónica se introduce en agua se sublima rápidamente, gracias al buen contacto térmico con el líquido y a que su temperatura es bastante superior a la de equilibrio, produciendo intensas emanaciones de un humo muy blanco. Los magos y otros profesionales del espectáculo utilizan frecuentemente este truco. Lógicamente, a presiones superiores a la del punto triple y temperaturas adecuadas, tenemos CO_2 líquido, que se evapora como cualquier otra sustancia en las condiciones pertinentes.

A continuación se presenta una tabla con las temperaturas y presiones de los puntos triples de algunas sustancias de interés.

Tabla 11.4. Puntos triples de algunas sustancias		
Sustancia	$T_{tr}\text{ (K)}$	$p_{tr}\text{ (atm)}$
Agua	273,16	$6,0 \times 10^{-3}$
Oxígeno	54,36	$1,5 \times 10^{-3}$
Nitrógeno	63,18	124×10^{-3}
Anhídrido carbónico	216,60	5,11
Hidrógeno	13,84	69×10^{-3}

11.3.5 La evaporación y la ebullición del agua

Veamos ahora en concreto el proceso de evaporación del agua en sus distintas modalidades. Esta cuestión tiene una importancia fundamental para la comprensión de los cambios de fase, y además tiene un interés especial para la Biología en relación con la evaporación del sudor en los seres vivos o de la transpiración en las plantas, entre otras muchas situaciones.

En primer lugar, vamos a estudiar la situación próxima al equilibrio. Supongamos que tenemos en un recipiente cerrado, como el de la figura 11.6, agua y vapor de agua en equilibrio, por tanto, a una temperatura y una presión que determinan un punto sobre la curva de equilibrio de fases.

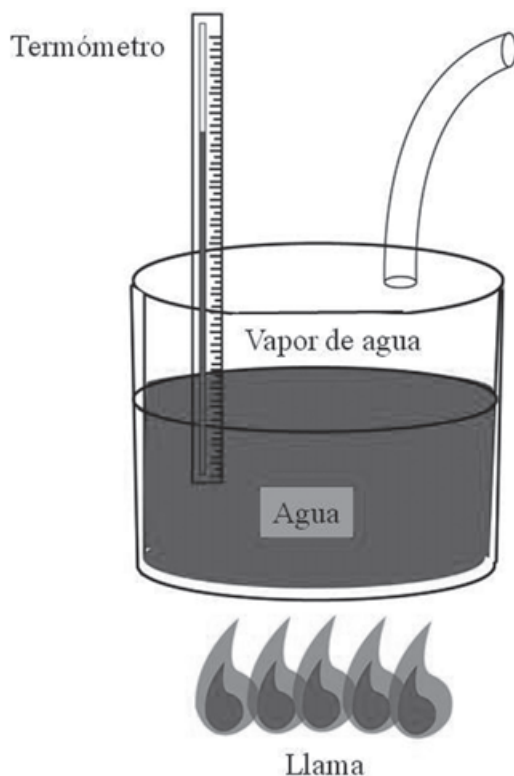


Fig. 11.6. Recipiente cerrado con agua y vapor de agua en equilibrio. La presión del sistema puede regularse a través del tubo que conecta el recipiente con un medidor de presión y una bomba de vacío. La temperatura se puede variar con la llama y medirse con el termómetro. El aparato permite estudiar las características de la evaporación del agua en un recipiente abierto (a través del tubo).

Supongamos que la temperatura es de 60 °C. De acuerdo con los datos de la tabla 11.2, la presión es 0,196 atm. Si el recipiente está térmicamente aislado, la cantidad de agua y de vapor de agua permanecen constantes. En

realidad, de acuerdo con lo que sabemos de la teoría cinética de los gases (capítulo 12), se trata de un equilibrio dinámico. Las moléculas más rápidas del vapor pasan a la fase líquida al chocar contra su superficie, pero igual número de moléculas del líquido, también las más rápidas, pasan al vapor, conservando la situación global.

Ahora supongamos que el recipiente se comunica con una bomba de vacío, con lo cual debe subrayarse que ya no está completamente cerrado. Se disminuye, mediante la bomba, la presión del gas. Aparece en el líquido una tendencia a que se evaporen más moléculas para que el gas alcance su presión de equilibrio con el líquido. Sin embargo, debido a la acción del calor latente de vaporización, necesario para la evaporación de las moléculas, si el sistema continúa estando térmicamente aislado, el calor latente ha de provenir del propio líquido, que como consecuencia de este proceso se enfría.

Si, por el contrario, deseamos mantener la temperatura del líquido durante el proceso, debemos suministrarle calor desde el exterior, por ejemplo con una llama, para ir aportando el calor latente de vaporización a la parte de líquido que pasa a la fase gaseosa. Es obvio que la velocidad a la que se evapora el líquido depende en este caso de la intensidad del aporte externo de calor. Si este último es muy rápido, la evaporación se puede producir violentamente. A esta evaporación violenta se le llama ebullición, pero ya vemos que sus características esenciales son las mismas que cuando se produce más pausadamente. De acuerdo con esta argumentación se puede afirmar que a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, el agua puede evaporarse violentamente, lo que llamamos ebullicir o hervir, si la presión del vapor de agua sobre la superficie es inferior a $0,196\text{ atmósferas}$ y, además, se le suministra el necesario calor latente de vaporización. También es necesario que la bomba de vacío sea capaz de extraer el vapor a una velocidad adecuada, para que la presión se mantenga siempre ligeramente inferior a $0,196\text{ atm}$. Si estas condiciones no se producen, el agua y el vapor coexisten en equilibrio y si se producen en pequeño grado el agua se evapora lentamente.

Si, en lugar del proceso anterior, mantenemos herméticamente cerrado el recipiente y le comunicamos cierta cantidad de calor, el sistema aumenta de temperatura hasta una nueva situación de equilibrio, supongamos que a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Según la tabla, a esta temperatura le corresponde una presión del vapor saturado de $0,466\text{ atmósferas}$. Por tanto, en el nuevo equilibrio de las dos fases en coexistencia tendremos ese valor de la presión en el vapor de agua y en la superficie del líquido. Desde el punto de vista microscópico y dinámico, el proceso se produce del siguiente modo: al transferir calor al sistema, aumenta su temperatura, se perturba el equilibrio anterior y se evaporan más moléculas

del líquido que las que se condensan desde el vapor, con el fin de aumentar la presión hasta su nuevo valor de equilibrio. Así, el calor suministrado desde el exterior se utiliza, tanto para elevar la temperatura del líquido y del vapor como para aportar el calor latente de vaporización de la cantidad neta de líquido que se evapora en el proceso.

En una olla a presión de las que se utilizan en la cocina, se produce el proceso anterior. Estas ollas tienen una válvula que se abre cuando la presión interna es de unas dos atmósferas, manteniendo esta presión de forma estable. De acuerdo con la tabla, a esta presión de equilibrio le corresponde una temperatura de 120 °C. En la olla, los alimentos están a esa temperatura, en lugar de a 100 °C, como es el caso en una olla abierta. La llamada cocción de los alimentos sirve para que se produzcan una serie de reacciones químicas que descomponen ciertos componentes orgánicos en otros más fácilmente asimilables. La cocción sirve para activar térmicamente estos procesos. El pequeño incremento de temperatura que se produce en la olla a presión, con respecto a la temperatura a la que se produce el proceso (20 K frente a 373 K), lo acelera muy sustancialmente, ya que la cinética de las reacciones químicas varía exponencialmente con la temperatura (sección 12.3). De ahí que un guiso que, en una olla normal, requiere tres horas de cocción, sólo requiera diez minutos en una olla a presión.

11.3.6 Humedad relativa del aire y punto de rocío

Examinemos ahora el proceso de evaporación y condensación del agua en la atmósfera. En principio, nos encontramos con una situación más complicada que la anterior, ya que el aire es una mezcla de gases, principalmente nitrógeno y oxígeno, y hasta ahora hemos examinado el equilibrio de fases en situaciones en las que sólo teníamos una única sustancia en las distintas fases. Esta complicación se resuelve en parte gracias al concepto de presión parcial (sección 8.4).

En efecto, supongamos un recipiente parcialmente lleno de agua, cerrado como antes, pero en el que el gas situado sobre el líquido es aire. Cuando se alcanza el equilibrio en el recipiente, la presión parcial de vapor de agua en el aire del recipiente tiene que ser igual a la presión del vapor saturado a esa temperatura. Por ejemplo, si el agua está a 60 °C, como en el ejemplo anterior, la presión parcial de vapor de agua en el aire del recipiente será de 0,196 atmósferas, igual que cuando no había aire. Es decir, que el agua y su vapor se comportan en esta situación como si el nitrógeno y el oxígeno del aire no estuviesen presentes, lo que se entiende visualizando el proceso microscópico de transferencia de moléculas de agua de una fase a otra. Esta circunstancia

facilita mucho la comprensión del comportamiento del agua y su vapor en contacto con la atmósfera.

Observación. Disolución del aire en el agua. En la situación anterior se produce otro fenómeno de gran interés, que consiste en que el oxígeno y el nitrógeno se disuelven parcialmente en el líquido. Esta cuestión se estudiará más adelante en el capítulo 15 y no interfiere prácticamente con lo que se está comentando aquí sobre el agua y su vapor.

Si el recipiente que comentábamos no está cerrado, sino abierto a la atmósfera, el sistema puede estar fuera de equilibrio y, en particular, la presión de vapor de agua sobre el agua líquida puede ser inferior a la presión del vapor saturado correspondiente a esa temperatura. Esa es la situación habitual sobre la superficie terrestre. En este caso, debe, en primer lugar, cuantificarse la cantidad de vapor de agua que hay en esa parte de la atmósfera. Ello es posible mediante el concepto de humedad relativa, que se define a continuación.

Conocida la humedad relativa, se puede estudiar con detalle el proceso de evaporación del agua en contacto con la atmósfera.

Definición. Humedad relativa del aire. A una temperatura determinada del aire, la humedad relativa h_R es el cociente entre la presión parcial de vapor de agua p_{H_2O} en el aire y la presión parcial de saturación p_{sat} a esa temperatura, expresada en tanto por ciento. La presión parcial de saturación es la que corresponde al vapor saturado en la tabla 11.2.

$$h_R = \frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \times 100 \quad (11.13)$$

La máxima humedad relativa es 100 %, que corresponde a una presión parcial de vapor de agua igual a la presión de vapor saturado.

Ejemplo. El aire de una habitación está a una temperatura de 20 °C y la presión parcial del vapor de agua es de 0,0121 atmósferas. ¿Cuál es la humedad relativa h_R ? ¿Cuánto valdrá h_R si la habitación se calienta a 30 °C?

De acuerdo con los valores de la tabla 11.2, la presión del vapor de agua saturado a 20 °C es 0,0230 atm. Por tanto, aplicando la definición de humedad relativa,

$$h_R = \frac{0,0121}{0,0230} \times 100 = 53 \%$$

Si la habitación se calienta a 30 °C y suponemos que la presión parcial del vapor de agua se mantiene constante, teniendo en cuenta que la presión del vapor saturado a esta temperatura, según la tabla, es 0,0418 atm, obtenemos:

$$h_R = \frac{0,0121}{0,0418} \times 100 = 29 \%$$

Así, vemos que con el mismo contenido de vapor de agua la humedad relativa cambia con la temperatura de la habitación. Si, por el contrario, la temperatura de la habitación va disminuyendo, la humedad relativa aumenta y puede llegar a ser del 100 %. En ese momento, empieza a condensarse parte del vapor de agua en las paredes.

Definición. Punto de rocío. Se llama punto de rocío T_R a aquella temperatura del aire a la que la presión parcial de vapor de agua es la presión del vapor saturado. El punto de rocío es otra forma de expresar la humedad relativa. Sería la temperatura a la que la humedad relativa es del 100 %. Esta definición se deriva del hecho de que si estamos al aire libre y la atmósfera tiene una humedad que se corresponde, por ejemplo, con un punto de rocío de 5 °C, cuando la temperatura ambiente desciende hasta ese valor aparece rocío sobre las hojas de las plantas. Si el punto de rocío es inferior a 0 °C y la temperatura ambiente baja de 0 °C, sobre las hojas y el suelo aparecen cristaltitos de hielo, que llamamos escarcha.

No es extraño que el rocío, en general, y la escarcha en invierno aparezcan al amanecer. Durante la noche la temperatura suele ser bastante más baja que durante el día. Si la humedad relativa del aire es apreciable, es fácil que durante la noche se alcance el punto de rocío y que en invierno se forme escarcha.

Ejemplo. ¿Cuál es el punto de rocío del aire en la habitación del ejemplo anterior?

Sabemos que la habitación tiene una presión parcial de vapor de agua de 0,0121 atmósferas. En la tabla 11.2 comprobamos que ese valor corresponde a la presión del vapor de agua saturado a la temperatura de 10 °C. Por tanto, el punto de rocío de la habitación es 10 °C. Este valor del punto de rocío sólo depende de la presión parcial del vapor de agua que tenemos en la habitación. Sin embargo, con esa presión parcial de vapor de agua, la humedad relativa de la habitación es distinta a temperaturas diferentes.

Si tenemos una habitación a 20 °C, con un punto de rocío de 10 °C, y alguna de las paredes de la habitación se enfría por debajo de esta última temperatura, comienza a condensarse agua líquida en esa pared. Este fenómeno es

especialmente frecuente en invierno en los vidrios de las ventanas o de los automóviles. Ello nos proporciona un método para la medida directa del punto de rocío. Se coloca dentro de la habitación una placa metálica cuya temperatura se puede hacer variar a voluntad. Se hace disminuir lentamente la temperatura de la placa hasta que comienzan a condensarse gotas de agua. En ese momento la temperatura de la placa es igual al punto de rocío de la habitación.

En el caso de los automóviles, se comprende, de acuerdo con las consideraciones anteriores, que encender la calefacción y, especialmente, dirigir el aire caliente al parabrisas puede eliminar el agua del vidrio. Por un lado, al aumentar la temperatura del interior del automóvil, aumenta la presión de saturación del vapor de agua, con lo que el agua del parabrisas puede evaporarse. Por otro, al dirigir el aire caliente al vidrio, se proporciona el calor latente para la evaporación y, además, la ventilación permite que el aire próximo al vidrio no esté tan saturado de vapor.

Observación. La formación de las nubes. *Uno de los mecanismos de formación de las nubes está directamente relacionado con estas cuestiones. Cuando las masas de aire próximas a la superficie de la Tierra suben rápidamente, impulsadas por las diferencias de presión, sufren expansiones, muy aproximadamente adiabáticas, acompañadas de la consiguiente disminución de temperatura (véase la sección 9.5). Cuando la temperatura del aire es inferior a su punto de rocío, el vapor de agua se condensa en pequeñas gotitas suspendidas que forman las nubes. El hecho de que estas expansiones sean casi adiabáticas, aunque el aire no esté térmicamente aislado, se debe a la velocidad del proceso. Como la conductividad térmica del aire es muy pequeña, la expansión tendría que proceder muy lentamente para que el proceso no fuera adiabático, sino isoterma. A la velocidad a la que procede ordinariamente no da tiempo a que se produzcan suficientes intercambios de calor entre las gotas y el entorno.*

Cuando tenemos agua líquida en un ambiente que no está saturado de vapor de agua, el agua se evapora a cierta velocidad. Esta velocidad depende del ritmo al que la superficie del agua recibe el calor latente de vaporización necesario para el proceso. También depende del valor de la humedad relativa del aire que está en contacto con la superficie del líquido. Cuanto más pequeña es la humedad relativa del aire, menor es el potencial químico del vapor de agua, y mayor es la tendencia a que moléculas de agua pasen desde el líquido hacia el aire. Al comenzar la evaporación, el aire más próximo al líquido se va saturando de vapor de agua y si el aire está en reposo, la velocidad de evaporación dependerá del ritmo de difusión del vapor de agua por el resto del aire, que, en general, es bastante lento (véase la sección 12.5).

Con estas consideraciones es fácil comprender por qué el agua situada sobre una superficie se evapora más rápidamente si está soleada o ventilada, o también por qué la sopa se enfría antes si se la sopla. En efecto, los factores que contribuyen a una evaporación más rápida son: por un lado, el aporte de energía necesario para suministrar el calor latente de vaporización del líquido y, por otro, que la presión parcial de vapor de agua sobre la superficie líquida sea lo menor posible, lo cual se facilita con la ventilación. Estas cuestiones tienen mucha relevancia en relación con la evaporación del agua en la superficie de animales y plantas. Posteriormente se verán con más detenimiento.

Finalmente, vamos a caracterizar la ebullición del agua en el aire. Cuando se calienta un recipiente con agua se produce el proceso descrito anteriormente. Parte del agua se evapora, pero lentamente, porque la capa de aire en contacto con el líquido está prácticamente saturada de vapor de agua. El proceso se va acelerando al aumentar la temperatura, con lo que aumenta la presión del vapor de agua y el aire en contacto con el líquido aumenta de temperatura y asciende por convección, permitiendo que aire más seco se acerque a la superficie del líquido. Cuando la temperatura del líquido alcanza un valor tal que la presión del vapor saturado es un poco mayor que la presión total externa, el vapor arrastra violentamente al aire situado en contacto con la superficie del líquido. En este momento, la evaporación del líquido se torna violenta y el burbujeo se extiende a todo el líquido. A partir de ese momento, la velocidad de evaporación ya sólo depende del ritmo con el que se le aporta el calor latente de vaporización mediante la llama que calienta el recipiente. Este estado es el que denominamos ebullición. Debe subrayarse que, durante la ebullición, la temperatura del líquido permanece constante, independientemente de la intensidad calorífica que se le comunique, ya que el violento arrastre del aire comentado más arriba se produce localmente y no es ni mucho menos suficiente para aumentar la presión de la habitación.

Esta última característica del proceso es el fundamento de una ingeniosa técnica de cocina denominada baño maría, en honor de la alquimista María, la judía. María fue una precursora de la química que realizó sus investigaciones en Alejandría en el siglo I de nuestra era. El baño maría consiste en poner un recipiente con un líquido dentro de otro con agua. Al hervir el agua del recipiente exterior, el líquido del recipiente interior se mantiene a una temperatura estable muy próxima a 100 °C. Si el líquido del recipiente interior es agua, ésta no hierve, porque no recibe del agua exterior energía suficiente para contribuir al calor latente de vaporización.

Con la presión atmosférica ordinaria, de 1 atm, la ebullición del agua se produce a 100 °C, pero si la presión atmosférica es distinta, la ebullición se

produce a otra temperatura. Este efecto puede ser relevante a grandes alturas, de miles de metros. Por ejemplo, en la cumbre del Everest, el agua hierve a unos 70 °C, porque la presión atmosférica a 8.000 m de altura es de 0,3 atm aproximadamente, como veremos más adelante.

11.4 El sudor y la transpiración en los seres vivos

11.4.1 La especie humana

Al analizar el equilibrio energético y térmico de los animales, y, en particular, de la especie humana (sección 9.6), habíamos visto que la evaporación del agua o transpiración desempeña un papel muy importante. En las personas, alrededor del 25 % de la energía metabólica consumida en condiciones de reposo (tasa metabólica en reposo) se disipa mediante la pérdida de agua con el correspondiente calor latente de vaporización. Gran parte de esa evaporación de agua se produce normalmente en los pulmones. El aire inhalado tiene la presión parcial de vapor de agua del ambiente y determinada humedad relativa. Al entrar en los pulmones, se calienta a 37 °C y, por tanto, la presión de vapor de saturación aumenta, disminuyendo su humedad relativa. En estas condiciones, el aire se satura de vapor de agua procedente de la sangre antes de salir de los pulmones, ya que el plasma sanguíneo está formado esencialmente por agua con ciertas sustancias en disolución.

Ejemplo. Una persona en reposo respira 10 l de aire por minuto. La temperatura ambiente es de 20 °C y la humedad relativa del aire del 30 %. ¿Qué cantidad de agua se evapora diariamente en los pulmones de esta persona?

De acuerdo con los datos de la tabla 11.2, la presión de saturación del vapor de agua a 20 °C es de 0,023 atm. Como la humedad relativa es del 30 %, la presión parcial de vapor de agua es $0,023 \times 0,3 \simeq 0,007$ atm. En los pulmones la temperatura es de 37 °C y la presión de vapor saturado a esta temperatura es 0,062 atm. Por tanto, el aire admite $0,062 - 0,07 = 0,055$ atm de vapor de agua de los pulmones.

A continuación calculamos el número de moles de agua en los 10 l de aire, sabiendo su presión parcial y suponiendo que se comporta como un gas ideal:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{0,055 \times 10}{0,082 \times 310} = 0,022 \text{ moles}$$

Éstos son los moles de agua evaporados por minuto en los pulmones. Por tanto, en un día la cantidad será $0,022 \times 60 \times 24 = 32$ moles de agua, que equivalen a 0,58 l.

Teniendo en cuenta que el calor latente de vaporización del agua es 2.257 kJ/kg o 539 kcal/kg , la energía disipada diariamente debida a la evaporación de agua en los pulmones corresponde a 310 kcal/día , es decir, en unidades SI de potencia 15 W .

Cuando se realiza ejercicio vigoroso, puede aumentar hasta más de cincuenta litros por minuto la cantidad de aire respirada y, proporcionalmente, la evaporación de agua en los pulmones y el calor disipado.

El resto de la transpiración imperceptible, en condiciones ordinarias, se produce por la piel y el vello.

La figura 11.7 presenta un esquema de las glándulas sudoríparas humanas que se activan en la piel para la secreción del sudor.

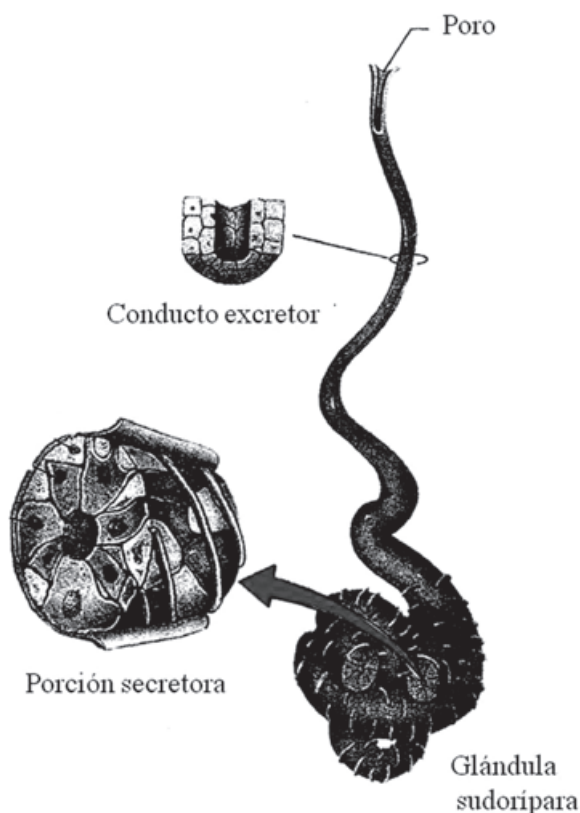


Fig. 11.7. Dibujo de una glándula sudorípara humana.

Con el ejercicio vigoroso aumenta considerablemente la transpiración por la piel, hasta hacerse visible, para contribuir al equilibrio energético y térmico del cuerpo. Por ejemplo, en la tabla siguiente se indica la pérdida de agua en litros por hora de un corredor de 60 kg de masa, dependiente de la velocidad de carrera y de la temperatura ambiente, con aire seco.

Tabla 11.5. Pérdida de agua en la carrera (l/h)			
	Temperatura (°C)		
Velocidad (km / h)	15	25	35
15	0,77	1,1	1,3
18	1,0	1,4	1,6

Nótese el importante aumento de la pérdida de agua con el aumento de velocidad y con la temperatura ambiente más elevada.

Si la humedad relativa del aire es alta, se dificulta la evaporación del sudor sobre la piel y éste cae en gotas al suelo, con lo que se desaprovecha su capacidad refrigerante. En este caso, las pérdidas de agua son superiores y dependen de la temperatura ambiente. Por ejemplo, a 35 °C es peligroso realizar ejercicio con una humedad relativa del aire superior al 70 %. Ello se debe a que a esta temperatura del ambiente la disipación de calor por convección y radiación es muy escasa y prácticamente todo el calor metabólico ha de expulsarse mediante la evaporación de agua. Si la humedad relativa del entorno es muy alta, este mecanismo de disipación también pierde gran parte de su eficiencia. En cambio, a 25 °C el límite de peligro se sitúa en el 40 % de humedad relativa. A esta temperatura del entorno las pérdidas de calor por convección y radiación pueden ser más eficientes, y la cantidad de calor que ha de ser expulsada del organismo mediante la evaporación de agua es menor.

Cuando la temperatura ambiente es igual o superior a 37 °C la transpiración es el único mecanismo que posee el organismo para disipar el calor metabólico. A estas temperaturas el ritmo de transpiración aumenta de modo muy notable y requiere que la humedad relativa del aire no sea muy alta. De lo contrario, el organismo, incapaz de eliminar el calor metabólico por ningún procedimiento, aumenta de temperatura y puede morir por hipertermia.

La sensación de frescor que producen los abanicos y ventiladores en ambientes calurosos se debe a que facilitan la evaporación. Sin aire en movimiento la evaporación del sudor es lenta porque las capas de aire próximas a la piel se saturan de vapor de agua, que tiene que propagarse al resto por difusión. La ventilación permite que capas de aire más seco se acerquen a la piel y aceleren la evaporación, con su efecto refrigerante. Se trata de un caso de convección forzada.

11.4.2 *Los animales*

Examinemos ahora algunas interesantes adaptaciones fisiológicas en el reino animal en relación con este tema. Hemos visto que la transpiración y la evaporación de agua es un mecanismo muy eficiente para la disipación del calor metabólico, especialmente en ambientes calurosos, en los que la convección y la radiación son menos efectivos que en ambientes más frescos. La utilización intensa de la transpiración, sin embargo, lleva aparejada una importante pérdida de agua corporal y, por tanto, la necesidad de obtenerla abundantemente. Esto no plantea un problema especial en los climas cálidos y húmedos, pero impone restricciones muy severas en los climas calurosos y secos, como en los desiertos. De hecho, hay muchos animales que carecen de glándulas sudoríparas.

La adaptación evolutiva más notable, por su importancia, es la internalización del pulmón, es decir, su situación en el interior del cuerpo. El pulmón en el interior del cuerpo permite que el intercambio de agua entre el aire y la sangre, que inevitablemente acompaña al de oxígeno y anhídrido carbónico, se realice en un entorno, los pulmones, que permite regular mejor la cantidad de agua que se evapora que si ese intercambio se realizase en contacto directo con la atmósfera. A este respecto, puede recordarse que uno de los mayores peligros a los que están expuestas las personas que presentan una superficie corporal amplia y abierta de tejidos internos, por haber sido sometidas a una intervención quirúrgica, o las que han sufrido quemaduras extensas, es el de la deshidratación. Ello se debe a que los tejidos internos del cuerpo de los animales carecen de protección frente a la evaporación de agua.

Los animales más expuestos a una pérdida excesiva de agua son los homeotermos: las aves y los mamíferos. El hecho de mantener, por regla general, una temperatura corporal bastante superior a la del ambiente implica la posibilidad de una mayor pérdida de agua que si su temperatura interna fuese muy próxima a la del ambiente, ya que la evaporación es más rápida en una superficie a mayor temperatura. El pulmón interno permite regular esta situación. En el caso de los poiquilotermos, cuya temperatura corporal es próxima a la del entorno, la humedad relativa del aire cambia poco al pasar del exterior al interior del cuerpo y la evaporación de agua en los pulmones no es tan intensa. Adicionalmente, los poiquilotermos tienen ritmos metabólicos más bajos que los homeotermos y, por tanto, sus necesidades de ventilación pulmonar son menores. Esto confiere ventajas a los reptiles en ambientes áridos.

Entre las estrategias fisiológicas especializadas se encuentra también el jadeo, frecuente en muchos mamíferos y aves cuando realizan un ejercicio muy intenso. Durante el jadeo, estos animales inspiran aire por la nariz y lo

exhalan por la boca. Además, tienen la boca muy húmeda y abierta y acompañan estos movimientos sacando una gran superficie de la lengua, también muy húmeda. Así consiguen incrementar muy notablemente la superficie por la que pueden evaporar agua, eliminando rápidamente el calor corporal y, lo que es más importante, el calor próximo al cerebro. El cerebro es uno de los órganos que soporta menores incrementos de temperatura sin sufrir daños importantes. Es interesante el hecho de que durante el jadeo se utilice gran parte del aire inspirado únicamente para la función refrigerante proporcionada por la evaporación, sin que este aire inspirado pase por los alveolos pulmonares. El espacio de la boca y la tráquea utilizado para esta función se denomina espacio muerto. Así, durante el jadeo estos animales consiguen transferir una gran cantidad de calor procedente del cerebro al ambiente, sin tener que recurrir al circuito pulmonar.

Otra interesante adaptación que poseen muchos animales, especialmente mamíferos que habitan en lugares fríos, aunque también la tiene, pero en menor grado, la especie humana, es la posibilidad de utilizar los conductos nasales para la función contraria a la del jadeo, es decir, para reducir las pérdidas de agua y de calor durante la respiración. Esta función es importante para ahorrar energía en climas fríos. Para ello, se inhala y se exhala el aire por la nariz. El mecanismo básico consiste en que el aire, frío y seco, procedente del ambiente, al entrar por unos conductos nasales muy vascularizados, se calienta y humidifica antes de llegar a los pulmones. Por el contrario, al salir el aire caliente y muy húmedo desde los pulmones, va perdiendo buena parte del agua y de su energía calorífica, calentando y humedeciendo los conductos nasales que él mismo había enfriado y secado al entrar. El balance del proceso es que gran parte del vapor de agua y de la energía calorífica que sale de los pulmones en cada espiración no alcanza el exterior, quedándose en el animal, con lo que el ahorro de agua y de energía es muy apreciable. Este tipo de **mecanismos** se denominan **de contracorriente** y son frecuentes en muchos procesos fisiológicos de circulación, no sólo con agua y calor, sino también con intercambio de iones o moléculas. Se basan en la interacción entre el flujo de entrada y el flujo de salida, bien directamente, o bien mediante la interacción con un agente intermedio, como es el caso de las fosas nasales en el caso anterior. Aunque esta función de la nariz no es tan importante en el hombre como en otros animales, cualquiera puede comprobar en un día frío y seco de invierno, poniendo la mano delante de la cara, que, si respira únicamente por la boca, el aire sale del cuerpo más caliente y húmedo que si respira sólo por la nariz. En la figura 11.8 se representa un esquema del funcionamiento de este mecanismo en el hombre.

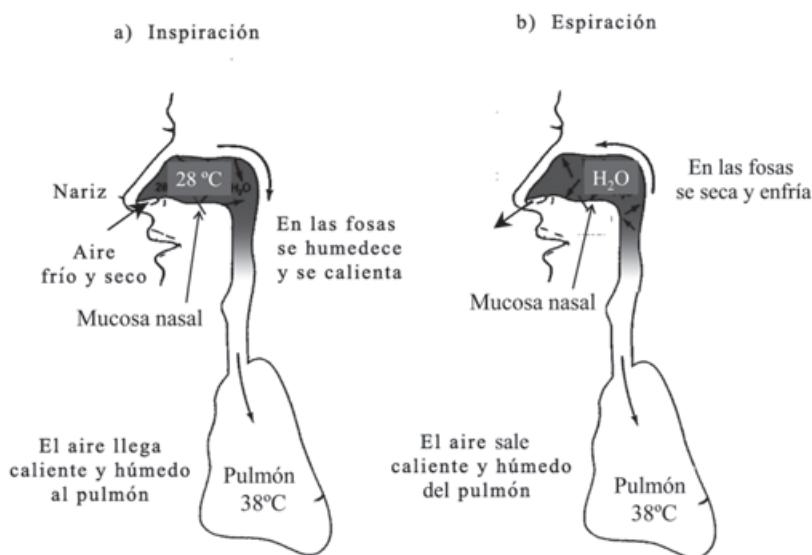


Fig. 11.8. En un ambiente frío y seco es útil la respiración en contracorriente: inspiración y espiración por la nariz. Con ello se consigue reducir la pérdida de agua y de calor. (Adaptada de Eckert *et al* [1998]).

Cuando, contrariamente al ejemplo anterior, la pérdida de agua no es la mayor preocupación de un organismo y se realiza ejercicio vigoroso, la inspiración de aire por la nariz y la exhalación por la boca es más ventajosa. En este caso no hay contracorriente, por lo que el exceso de energía calorífica producido por el ejercicio puede expulsarse con mayor facilidad con el aire caliente espirado. Además, se aprovecha toda la capacidad de los pulmones de expulsión de calor mediante la evaporación de agua, ya que el aire llega a los pulmones con la humedad del entorno y no se humidifica más en el conducto respiratorio. Adicionalmente, al inspirar el aire frío por la nariz y espirar el aire caliente por la boca, las fosas nasales se mantienen frías. El cerebro, muy próximo a éstas, tiene así una fuente de refrigeración muy efectiva.

Un mecanismo que poseen varios mamíferos ungulados y carnívoros, como las gacelas y los guepardos, tiene cierta semejanza con el de la contracorriente en las fosas nasales, pero se diferencia en que efectúa una rápida liberación del calor del cerebro por contracorriente de la sangre arterial y venosa en la cabeza, en lugar de hacerlo con el aire respirado. La sangre venosa, calentada por la actividad metabólica, transfiere rápidamente el calor a la sangre arterial, más fría inicialmente. Esto les permite, en climas cálidos, realizar ejercicios físicos breves y muy intensos, como una veloz carrera, con un gasto metabólico formidable, sin que la temperatura del cerebro aumente más de dos o tres grados, que es el máximo permisible.

Vamos a referirnos ahora a las condiciones de vida extremas en el desierto. Las temperaturas son muy altas de día y bajas de noche, y el agua escasea. No se puede prodigar la evaporación de agua, porque en esta situación, a pesar de su beneficioso efecto refrigerante, conduce a la deshidratación y a la muerte. El tamaño de los animales desempeña un papel importante. Los grandes, con una gran capacidad calorífica, se calientan y se enfrían más despacio. Los animales pequeños tienen una capacidad calorífica baja y, por tanto, poca inercia térmica frente a los flujos de calor. Sometidos a la radiación solar y a la elevada temperatura ambiente, pueden sufrir bruscas ganancias y pérdidas de calor y sucumbir con rapidez.

El camello, entre otros mecanismos dirigidos a ahorrar agua, permite que su temperatura corporal aumente unos pocos grados durante el día. Con ello, no necesita utilizar el calor latente de la evaporación del agua para mantener su cuerpo a una temperatura menor que la del entorno. Por la noche, cuando baja la temperatura ambiente, la temperatura de su cuerpo disminuye. En este proceso aprovecha su gran tamaño y, por tanto, su gran capacidad calorífica, lo que hace que estas oscilaciones de temperatura no sean demasiado elevadas.

Un caso muy notable de pequeño animal del desierto es la rata canguro *Dipodomys merriami*. Como se observa en la figura 11.9, este animal utiliza una batería de estrategias para ahorrar agua corporal. Durante el caluroso día se oculta en una madriguera más fresca y sale a alimentarse por la noche.

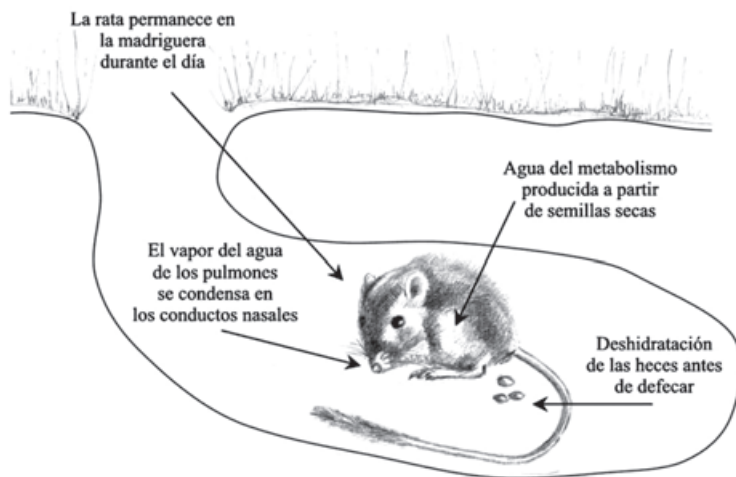


Fig. 11.9. Estrategias de la rata canguro del desierto para el ahorro de agua. (Adaptada de Eckert *et al* [1998]).

La rata canguro del desierto utiliza los conductos nasales para inspirar y exhalar el aire, consiguiendo una pérdida mínima de agua corporal. De hecho, fue en esta especie en la que se descubrió el mecanismo de contracorriente en las fosas nasales para ahorrar agua. Además, el animal expulsa una orina extraordinariamente concentrada y unas heces extremadamente secas. Con estas adaptaciones fisiológicas, la rata canguro es capaz de vivir prácticamente sin agua bebida. La mayor parte del agua que necesita la obtiene de su metabolismo. Como es sabido, la oxidación de los compuestos orgánicos procedentes de las plantas, que proporciona energía a los animales, libera básicamente anhídrido carbónico y agua. Esta agua de oxidación, procedente de las semillas que comen las ratas canguro, les proporciona la mayor parte del agua que necesitan.

11.4.3 Las plantas

Examinemos ahora el efecto que produce la transpiración en las plantas. En primer lugar, la transpiración produce una disminución apreciable de la temperatura en las hojas y tallos. Además, es muy notable el papel que juega la evaporación del agua en las plantas de cierta altura, superior a algunos metros. Como veremos más adelante, cuando se aborde el estudio de las propiedades de los fluidos, la evaporación del agua en las hojas es el motor que estimula el ascenso de la savia por los conductos correspondientes, denominados xilema. El agua se evapora en las hojas y, mediante el mecanismo físico de la presión negativa (véase el capítulo 15), tira hacia arriba de la columna de savia del xilema. El xilema es el conducto por el que la savia sube desde las raíces hasta las zonas altas de la planta, incluidas las hojas. La savia, que está constituida fundamentalmente por agua, contiene muchos de los nutrientes minerales necesarios para la fotosíntesis. El resto de esos nutrientes son la propia agua de la savia y el anhídrido carbónico (CO_2) del aire. Este último es obtenido por la planta del aire circundante. Sin embargo, la planta sólo utiliza como nutriente aproximadamente un 0,01 % del agua que circula por ella. El resto se utiliza para el transporte de sustancias y para algunas funciones fisiológicas en las que resulta imprescindible, como, por ejemplo, la turgencia, activadas por ella.

Las plantas también utilizan el oxígeno del aire para sus funciones metabólicas, especialmente de noche, cuando la transpiración es menos intensa. Las plantas poseen un mecanismo muy sofisticado para regular la evaporación de agua y la absorción de gases, que se basa en los estomas. Éstos son pequeños poros que se abren o se cierran de acuerdo con las condiciones ambientales. En la figura 11.10 se presenta un esquema de un corte transversal de una planta con la disposición de los estomas, que frecuentemente están situados en el envés de las hojas.

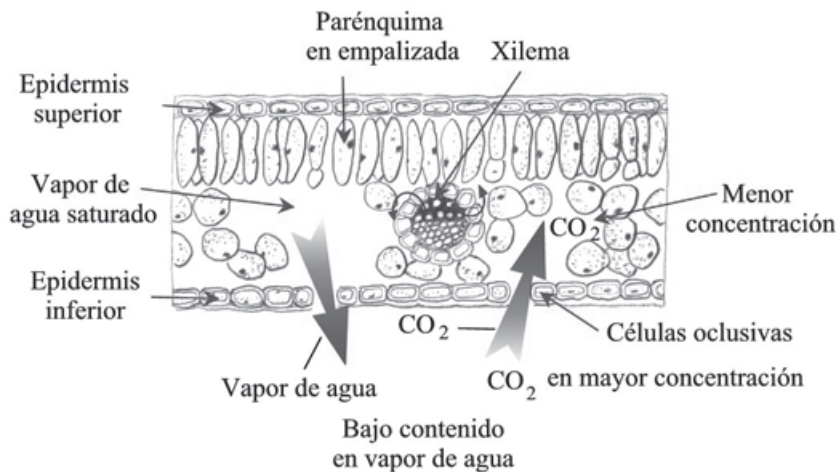


Fig. 11.10. El agua del xilema se evapora en cavidades del interior de la hoja y el vapor se difunde al exterior impulsado por el gradiente de concentraciones, ya que el aire exterior tiene un contenido menor de vapor de agua. El CO_2 de la atmósfera se difunde hacia el interior a causa de un gradiente opuesto. (Adaptada de Taiz *et al.*, 1991).

Durante el día, cuando la radiación solar es intensa y, por tanto, la fotosíntesis es muy activa, los estomas se abren, estimulando la evaporación y, consecuentemente, el ascenso de la savia hacia las hojas. Este proceso también facilita la refrigeración de las hojas gracias a la evaporación de agua. Durante la noche, en la que la fotosíntesis no puede tener lugar, los estomas se cierran, permitiendo que la planta ahorre agua. Nótese que la evaporación del agua en las hojas tiene un efecto regulador en relación con la nutrición de la planta y, además, en su equilibrio térmico.

Puede observarse en la figura que la evaporación del agua no se produce en la superficie externa de la hoja, como ocurre en la transpiración cutánea de los animales, sino en cavidades interiores próximas a la superficie, de modo análogo a la transpiración en los pulmones de los animales. Probablemente este mecanismo aumenta la eficiencia de la evaporación, cuando la humedad relativa del aire es alta, y la temperatura en el interior de la hoja es más alta que en el entorno, igual que ocurre en la transpiración pulmonar de los animales.

11.5 Estados metaestables

Hasta ahora hemos estudiado las transiciones de fase en equilibrio o cerca del mismo. Vamos a considerar, a continuación, algunas situaciones en las que se producen estados alejados del equilibrio en las inmediaciones de una transición de fase. Para ello, vamos a analizar nuevamente las transiciones,

fijándonos en el comportamiento de la ecuación de van der Waals (figura 11.11), y, en particular, en la isoterma T.

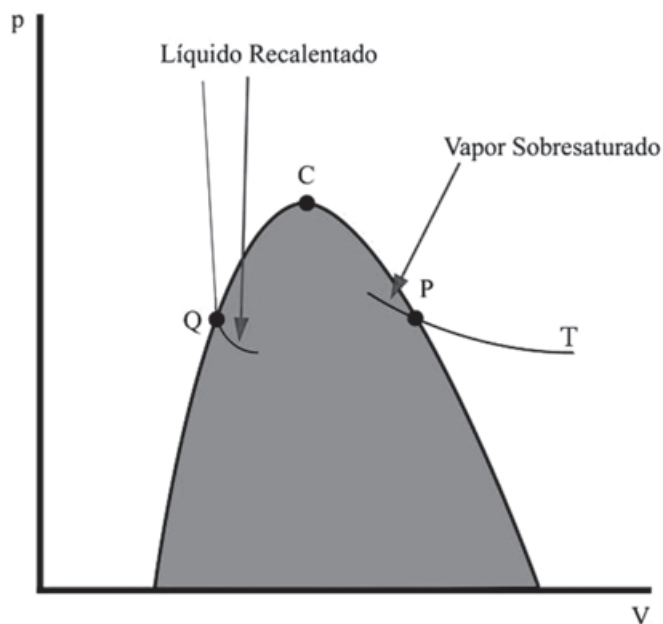


Fig. 11.11. En ciertas condiciones, la presión y el volumen molar de una sustancia corresponden a un punto interior a la campana sombreada, aunque se trata de estados fuera del equilibrio, denominados metaestables.

En la sección 11.1 decíamos que si recorremos esta curva desde la fase vapor, aumentando la presión, al llegar al punto P, aparece la fase líquida y la presión no puede aumentar más, hasta que todo el vapor se ha transformado en líquido.

En realidad, en ciertas circunstancias, es posible aumentar algo la presión sin que se produzca la condensación. Al vapor en estas condiciones se le denomina vapor *sobresaturado*. No es un estado de equilibrio del sistema, sino un estado fuera del equilibrio, que llamamos *metaestable*. Una pequeña perturbación puede provocar la vuelta al equilibrio, mediante la condensación de parte del vapor.

La existencia de la fase metaestable se debe a que el comienzo de la formación de una nueva fase, denominado nucleación, es un proceso que entraña dificultades. En el caso considerado, de la formación del líquido desde la fase vapor, si se examina la cuestión desde el punto de vista microscópico, para formar una gota se requiere que unas cuantas moléculas del vapor se aproximen simultáneamente entre sí hasta las pequeñas distancias que son las típicas en la fase líquida. Este proceso es altamente

improbable. Sin embargo, si en el vapor existen centros de nucleación que atraigan a las moléculas del vapor, el suceso se convierte en muy probable. Una vez formadas las primeras gotas de líquido, la condensación puede proseguir alrededor de ellas sin problemas. Los núcleos de condensación pueden ser partículas de polvo, irregularidades de las paredes y, sobre todo, partículas cargadas (iones).

Los estados metaestables también pueden existir, en condiciones adecuadas, en el líquido. Cuando el líquido a cierta presión (punto Q de la figura) alcanza una temperatura mayor que la correspondiente a la transición al vapor se le llama *sobrecalentado*. Para evitar la ebullición es necesario eliminar los centros de nucleación de la fase vapor, que pueden ser impurezas sólidas u otros gases diluidos en el líquido. Si en el líquido sobrecalentado se echan unos granitos de arena, que son unos buenos centros de nucleación del vapor, éste hierve violentamente.

En la transición de fusión-solidificación también se pueden producir estas situaciones. El caso del líquido *subenfriado* es especialmente importante. Los líquidos de algunas sustancias pueden subenfriarse con suficiente rapidez de modo que no llegue a producirse la solidificación en forma de cristal, pero la disminución de temperatura haga cada vez más lentos los movimientos de las moléculas. En estas condiciones se forman los sólidos amorfos, entre los que se encuentran los vidrios. Para algunas sustancias, como el SiO_2 , las condiciones de enfriamiento determinan que se forme la fase cristalina, el cuarzo en este caso, o la fase amorfa, llamada sílice vítrea en el caso particular de esta sustancia (figura 11.12).

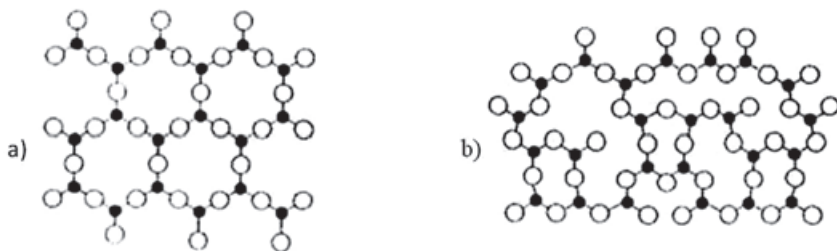


Fig 11.12. Algunas sustancias pueden congelarse con el desorden propio del líquido formando un vidrio o sólido amorfo. Esquema de las estructuras moleculares de la sílice: (a) Sílice cristalina (cuarzo). (b) Sílice vítrea. Los círculos oscuros representan átomos de silicio y los blancos, de oxígeno.

En la naturaleza inorgánica es más frecuente la formación de cristales que de sólidos amorfos. Por ejemplo, prácticamente todos los minerales tienen estructura cristalina, incluidos los metales más nobles, como el oro y la plata. Sin embargo, los materiales biológicos son frecuentemente

amorfos u otras estructuras más complejas que los cristales inorgánicos. En el capítulo 16 se describen los más importantes. Artificialmente se fabrican gran cantidad de materiales amorfos útiles, como los vidrios. Debe subrayarse nuevamente que el estado amorfo es el de un líquido subenfriado y no es un estado de equilibrio del sólido. Por tanto, cuando a lo largo de este capítulo hemos hablado de las transiciones de fase de fusión y de solidificación, siempre nos referíamos a la transformación en o desde un cristal.

Otro estado metaestable de especial interés para la Biología es el de los líquidos “estirados”, que soportan una presión negativa (capítulo 15).

11.6 Ejercicios propuestos

Ejercicio 11.1 Calcule el cociente de la densidad del vapor de agua saturado a 200 °C y a 100 °C.

Sol.: 12

Ejercicio 11.2 En un volumen cerrado de 1 m³ la humedad relativa del aire es 60 % a una temperatura de 20 °C. ¿Qué masa de agua debe evaporarse aún en dicho volumen para que el vapor esté saturado?

Sol.: $6,9 \times 10^{-3}$ kg

Ejercicio 11.3 Las presiones de vapor saturado del mercurio a 100 °C y a 120 °C son, respectivamente, 0,28 y 0,76 mmHg. ¿Cuál es el valor medio del calor latente de vaporización del mercurio en este intervalo de temperatura?

Sol.: 302 J/g

Ejercicio 11.4 La presión de vapor saturado del etanol (C₂H₅OH) a 40 °C es 133 mmHg, y a 68 °C es 509 mmHg. Calcule la variación de entropía de 1 g de etanol al evaporarse a 50 °C.

Sol.: $\Delta S = 2,86$ J/K

Ejercicio 11.5 Cuando el agua se vaporiza a 100 °C, ¿qué parte de su calor de vaporización se invierte en aumentar su energía interna?

Sol.: El calor de vaporización se invierte en trabajo de expansión realizado por el agua al aumentar su volumen desde la fase líquida hasta la fase vapor, y en incrementar su energía interna, que se manifiesta en un aumento de la energía cinética media de las moléculas. El trabajo de expansión se realiza a presión constante y, por tanto, puede calcularse mediante la expresión (8.20):

$$W = \int p \, dV = p \, \Delta V = p(V_g - V_l) = p V_g$$

donde, en la última igualdad, el volumen V_l del líquido se ha despreciado frente al volumen V_g del gas, como puede deducirse de los valores de la tabla 11.2. Ahora, suponiendo que el gas se comporta como un gas ideal, el trabajo de expansión por mol es:

$$\frac{W}{n} = p \frac{V_g}{n} = RT$$

donde n es el número de moles. Según el primer principio de la Termodinámica, el incremento de energía interna molar $\Delta E/n$ es:

$$\frac{\Delta E}{n} = \frac{Q}{n} - \frac{W}{n} = L - RT$$

siendo L el calor latente de vaporización por mol. Por tanto, la fracción x de calor latente empleada en aumentar la energía interna es:

$$x = \frac{\Delta E / n}{L} = \frac{L - RT}{L} = 1 - \frac{RT}{L} = 1 - \frac{8,31 \times 373}{40.630} = 1 - 0,076 = 0,924$$

que expresada en tanto por ciento es 92,4 %.

Ejercicio 11.6 *La presión de vapor del benceno se ajusta entre 10 °C y 30 °C a la expresión:*

$$\log p = 7,96 - \frac{1.780}{T}$$

con la presión en mmHg y la temperatura en grados Kelvin. Calcule a) el calor latente de vaporización del benceno y b) su temperatura de ebullición a presión atmosférica.

Sol.: a) $34 \times 10^3 \text{ J/mol}$ b) 77 °C

Ejercicio 11.7 *¿Qué masa de vapor de agua hay en 1 m³ de aire un día de verano a 30 °C, cuando la humedad relativa es de 75 %?*

Sol.: $22,5 \times 10^{-3} \text{ kg}$

Ejercicio 11.8 *La temperatura de una habitación es 20 °C y la humedad relativa del aire de 73 %. Se echa agua muy fría en una jarra y se empaña. ¿Qué temperatura tiene el agua cuando la jarra deja de estar empañada?*

Sol.: 15 °C

Ejercicio 11.9 Sobre una piscina de 50 m^2 de superficie incide la radiación solar con una potencia de 1.200 W/m^2 . ¿A qué ritmo se evapora el agua de la piscina?

Sol.: 25 g/s

Ejercicio 11.10 En un laboratorio de dimensiones $5 \times 5 \times 3 \text{ m}^3$, que se encuentra a una temperatura de 25°C , hay dos bidones abiertos con benceno y mercurio. Las presiones de vapor saturado a esta temperatura son 98 mmHg para el benceno y $1,7 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ para el mercurio. ¿Qué masas de estas sustancias habrá en el aire del laboratorio?

Sol.: 31 kg y 1,4 g

Ejercicio 11.11 En una habitación a una temperatura de 15°C la humedad relativa del aire es 37,3 %. ¿Cuál es el punto de rocío de la habitación?

Sol.: 0°C

Ejercicio 11.12 En un cilindro se introduce aire a presión atmosférica a una temperatura de 20°C . Su humedad relativa es 53 %. El aire del cilindro se comprime a temperatura constante. ¿Cuál es la presión del aire cuando comienza a condensarse agua en las paredes internas del cilindro?

Sol.: 1,89 atm

11.7 Referencias

Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. Oxford Univ. Press, 2000

Azcón-Bieto, J. y Talón, M. *Fundamentos de Fisiología Vegetal*. McGraw-Hill, 2000

Bligh, J.; Clousley-Thompson, J.L. y Macdonald, A.G. *Environmental Physiology of Animals*. Blackwell, 1976.

Eckert, R.; Randall, D.; Burggren, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998

Hales, J.R.S. "The partition of respiratory ventilation of the panting ox". *J. Physiol.*, 188 (1966).

Ladd Prosser, P. *Environmental and Metabolic Animal Physiology*. Wiley-Liss, 1991

Landau, L.D. *Curso de Física General*, Mir, 1984

Landau, L.D. *Física Estadística*. Reverté, 1986

Randall, D.; Burggreen, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998

Taiz, L. y Zeiger, E. *Plant Physiology*. Benjamin/Cummings, 1991

Zamora Carranza, Manuel. *Un estudio de los sistemas termodinámicos*. Eds. Univ. de Sevilla, 1998

Zemansky, M.W. y Dittman, R.H. *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, 1981

Capítulo 12. Teoría cinética molecular de los gases: la difusión

12.1 Introducción

En los capítulos anteriores dedicados a la Termodinámica se han estudiado una serie de propiedades de los sistemas físicos y, en particular, de los gases, sin atender a su estructura microscópica. En este capítulo se considera la naturaleza microscópica de los gases. A finales del siglo XIX todavía persistía la pugna entre los atomistas, que creían que la materia estaba constituida por átomos, y sus antagonistas, que pensaban que la materia estaba formada por un continuo. Desde principios del siglo XX quedó bien establecida experimental y teóricamente la naturaleza atómica y molecular de la materia. A partir de entonces la Física molecular o estadística, que estudia los sistemas partiendo de su estructura microscópica, y la Termodinámica, que estudia las propiedades de los sistemas sin ocuparse de cuál es su constitución, se han convertido en disciplinas complementarias, en lugar de antagónicas. La justificación de la equivalencia entre ambas aproximaciones se sale de las posibilidades de este texto, pero puede consultarse en la literatura más especializada.

A continuación se examinan algunas propiedades fundamentales de un gas en situación de **reposo macroscópico**, es decir, que su centro de masas está en reposo, pero considerado **microscópicamente como un conjunto de moléculas que se mueven caóticamente y colisionan continuamente entre ellas**. La velocidad de cada molécula cambia continuamente debido a las colisiones y puede tomar cualquier valor, pero, en promedio, los módulos de las velocidades son iguales en cualquier dirección del espacio. Es esencial, en todos los razonamientos y deducciones que se hacen, el hecho de que el número de moléculas es muy grande, del orden del número de Avogadro, 6×10^{23} . Tal y como se precisa posteriormente, el valor medio del módulo de las velocidades para un gran número de moléculas depende de la temperatura del gas.

En la primera parte del capítulo se estudian propiedades que cumple un gas en equilibrio térmico. Es interesante señalar que, aun en dicha situación de equilibrio, el sistema posee características microscópicas muy complejas en lo que se refiere a las velocidades de las moléculas.

En la segunda parte, denominada teoría cinética de los procesos de transporte, se estudian los casos más simples y útiles de gases en situaciones fuera del equilibrio. Las situaciones que se estudian se caracterizan por estar próximas al estado de equilibrio. En estas condiciones el sistema tiende a volver al estado de equilibrio, cuando ha sido apartado de este estado. Ello permite obtener importantes conclusiones.

El estudio de las propiedades de los gases desde el punto de vista microscópico permite obtener nuevas leyes sobre su comportamiento. Además, arroja mucha luz para la comprensión de los mecanismos físicos que actúan en un sistema de muchas partículas, no sólo en un gas, sino también en disoluciones de líquidos y en otros sistemas.

12.2 Derivación microscópico-molecular de la ley de los gases ideales.

La ecuación térmica de estado de un gas ideal puede deducirse de un modelo microscópico muy sencillo. Supongamos que tenemos un gas en un recipiente de volumen V , a la presión P , y a la temperatura T . El gas está formado por N moléculas iguales de masa m , que están chocando entre sí y contra las paredes del recipiente. Más adelante (sección 12.5) veremos cuantitativamente con qué frecuencia y qué características tienen estos choques. Las moléculas se mueven de manera totalmente caótica, de modo que la probabilidad de encontrar un grupo de moléculas en cualquier dirección del espacio es la misma. Sus velocidades son distintas, pero podemos definir un valor medio del módulo de la velocidad $\langle v \rangle$. La definición de valor medio es la ordinaria en estadística:

$$\langle v \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N v_i}{N} \quad (12.1)$$

donde v_i representa el módulo de la velocidad de la molécula i .

La presión que ejerce el gas sobre las paredes del recipiente se debe a los choques, que suponemos elásticos, de las moléculas contra dichas paredes. Si consideramos el choque de una molécula que lleva una velocidad $\underline{v}$ perpendicular a la pared (figura 12.1), la variación Δq del momento o cantidad de movimiento de la molécula es:

$$\Delta \vec{q} = m\vec{v} - (-m\vec{v}) = 2m\vec{v} \quad (12.2)$$

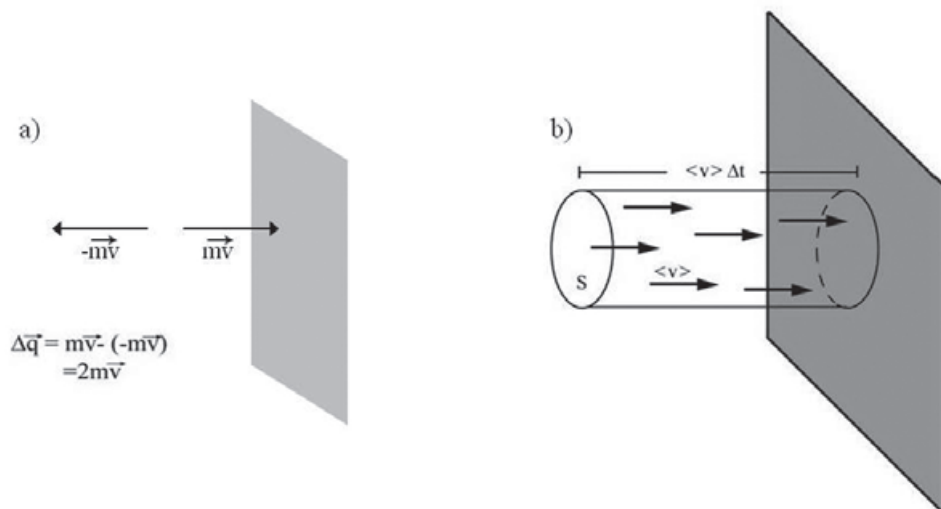


Fig. 12.1. a) La presión que ejerce un gas sobre las paredes del recipiente que lo contiene procede de los choques de las moléculas contra dichas paredes. En la figura se representa el choque de una molécula contra una pared, con lo que le transfiere la cantidad de movimiento $\Delta \vec{q}$, que es el origen de dicha presión. b) Se representa un cilindro de base S y longitud $\langle v \rangle \Delta t$, adosado perpendicularmente a una pared. Las moléculas contenidas en el cilindro, con módulo de la velocidad $\langle v \rangle$ hacia la derecha, chocan contra la pared durante el intervalo de tiempo Δt . Este esquema permite calcular la presión sobre la pared debida a este grupo de moléculas.

Esta variación de cantidad de movimiento se comunica a la pared, ya que se supone que el choque es elástico y, por tanto, la suma de las variaciones de cantidad de movimiento de la molécula y de la pared como consecuencia del choque es cero, como se ha visto en Mecánica. Naturalmente, la variación del momento de la pared queda contrarrestada por su rigidez y por la correspondiente fuerza externa que obliga a que la pared no se mueva. Para calcular la fuerza que ejerce cada molécula sobre la pared, recordemos que, en general, la fuerza se expresa mediante la segunda ley de Newton:

$$\vec{F} = m\vec{a} = \frac{d}{dt}(m\vec{v}) = \frac{d\vec{q}}{dt} \quad (12.3)$$

Sea dt el intervalo de tiempo en el que se produce la colisión. La presión producida por este choque será igual a la fuerza ejercida perpendicularmente sobre la pared, por unidad de superficie S , tal como vimos en la sección 8.3, y tomando módulos en la expresión anterior, resulta:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{dq}{dt} \frac{1}{S} \quad (12.4)$$

y teniendo en cuenta que el choque es perpendicular a la superficie, toda la variación de momento se produce en esa misma dirección. Utilizaremos esta expresión sustituyendo dq/dt por $\Delta q/\Delta t$. En este caso, la sustitución no resta generalidad al razonamiento, ya que, al ser tan grande el número de moléculas, tanto la variación del momento Δq como el intervalo de tiempo Δt son magnitudes infinitesimales.

Ahora, para calcular la presión efectiva sobre la pared, debe multiplicarse el término anterior por el número de moléculas que chocan contra un trozo de pared de superficie S en el intervalo de tiempo Δt . Para ello, se selecciona un cilindro imaginario (figura 12.1b) situado perpendicularmente a la pared, de sección S y de longitud $l = \langle v \rangle \Delta t$. Todas las moléculas que están dentro de este cilindro, y cuyas velocidades están dirigidas hacia la pared, chocarán con ella en algún instante del intervalo de tiempo Δt , pero a las que están más lejos no les da tiempo a chocar en este intervalo, debido a que la longitud del cilindro es $\langle v \rangle \Delta t$. Dado que el eje del cilindro tiene la dirección del eje X , en promedio 1/3 de las moléculas tienen su velocidad en esta dirección (los otros 2/3 en las direcciones Y y Z), y de ellas, la mitad, $1/2 \times 1/3 = 1/6$, con sentido positivo, de aproximación hacia la pared, y la otra mitad con sentido negativo.

Así, el número de moléculas que chocan contra la pared será 1/6 del número de moléculas por unidad de volumen N/V , multiplicado por el volumen del cilindro, que es $S \times l = S \langle v \rangle \Delta t$. La presión total será la calculada más arriba para una molécula (12.4), multiplicada por este número de moléculas:

$$p = N_{\text{choques}} \frac{\langle \Delta q \rangle}{\Delta t \times S} = \frac{1}{6} \frac{N}{V} S \langle v \rangle \Delta t \frac{\langle \Delta q \rangle}{\Delta t \times S} = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle \langle \Delta q \rangle \quad (12.5)$$

Recordemos que según la expresión (12.2) el valor medio de la variación del momento $\langle \Delta q \rangle$ es $2 m \langle v \rangle$, donde se ha utilizado el valor medio de v , $\langle v \rangle$, al extender esta magnitud a un gran número de moléculas. Por tanto:

$$p = \frac{1}{6} \frac{N}{V} \langle v \rangle 2 m \langle v \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v \rangle^2 \quad (12.6)$$

Es obvio que el cálculo realizado es análogo para cualquier sector de la pared que se seleccione y, por tanto, tiene validez general. El número de moléculas N es igual al número de moles n multiplicado por el número de Avogadro N_A , de modo que la ecuación anterior puede escribirse, pasando el volumen V al primer miembro, como:

$$pV = n N_A \frac{1}{3} m \langle v \rangle^2 = n N_A \frac{2}{3} \frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = n N_A \frac{2}{3} \langle E_{cin} \rangle \quad (12.7)$$

Ésta es la expresión buscada, que indica que, **en un gas ideal, el producto de la presión por el volumen es proporcional a la energía cinética media $\langle E_{cin} \rangle$ de las moléculas.** Anteriormente (sección 8.2), habíamos avanzado que la energía cinética media de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta T . Veamos ahora que esta relación entre propiedades macroscópicas (la temperatura) y propiedades microscópicas (energía cinética de las moléculas) se deriva de lo anterior.

Recordando que una de las expresiones para la ecuación de estado de los gases ideales es (8.6):

$$pV = n N_A k_B T \quad (12.8)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, y comparando ambas ecuaciones resulta:

$$\frac{2}{3} \langle E_{cin} \rangle = k_B T \quad (12.9)$$

igualdad que ya se utilizó en la sección 9.4 para obtener la capacidad calorífica de un gas ideal.

El cálculo que se ha realizado contiene algunas simplificaciones. Se ha considerado que todas las moléculas tienen la misma velocidad igual a $\langle v \rangle$, y se ha considerado que todos los choques son perpendiculares a la pared. Sin embargo, el cálculo exacto conduce a un resultado muy parecido, aunque no exactamente igual. La única diferencia es que en el resultado exacto hay que sustituir $\langle v \rangle^2$ por $\langle v^2 \rangle$ en la relación (12.7). Estos dos valores medios son ligeramente distintos en un gas, como se verá (sección 12.2.3) al estudiar la distribución de Maxwell-Boltzmann.

Así pues, se han obtenido dos importantes conclusiones. En primer lugar, se ha derivado la ecuación de estado de los gases ideales partiendo de simples consideraciones sobre el movimiento microscópico de las moléculas. En segundo lugar, se ha justificado la relación, ya anunciada anteriormente y utilizada al calcular la capacidad calorífica de los gases ideales, entre la energía cinética media de traslación de las moléculas y la temperatura absoluta. Utilizando la expresión exacta, con $\langle v^2 \rangle$, resulta:

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (12.10)$$

Se denomina velocidad cuadrática media v_{cm} a la raíz cuadrada del valor medio del cuadrado de la velocidad:

$$v_{cm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (12.11)$$

Ejemplo. Cálculo de las velocidades cuadráticas medias del oxígeno y del hidrógeno a temperatura ambiente.

Se despeja la velocidad cuadrática media de las fórmulas anteriores (12.10-11), resultando:

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (12.12)$$

Aquí m es la masa de una molécula, que es una magnitud poco práctica. Es más cómodo multiplicar numerador y denominador por el número de Avogadro N_A para pasar a magnitudes macroscópicas:

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3k_B N_A T}{m N_A}} = \sqrt{\frac{3 R T}{P_m}} \quad (12.13)$$

donde R es la constante de los gases y P_m es el peso molecular, expresado en unidades del SI, es decir, en kg/mol. Ahora sustituyendo la temperatura, 300K, el peso molecular del O_2 , 32×10^{-3} kg/mol, y la constante de los gases, $8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, obtendremos el resultado en unidades SI, o sea, en m/s.

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \times 8,34 \times 300}{32 \times 10^{-3}}} = 485 \text{ m/s}$$

En primer lugar, se observa que las moléculas del aire se desplazan a una velocidad muy elevada. La velocidad media de las moléculas de nitrógeno es parecida porque su peso molecular es parecido al del oxígeno. También es interesante constatar que esta velocidad es algo mayor, pero del mismo orden de magnitud que la velocidad del sonido en el aire (340 m/s). Ello no es extraño, ya que las compresiones y rarefacciones que forman las ondas sonoras, microscópicamente, están producidas por movimientos de las moléculas. Si se calcula la velocidad a una temperatura de -10°C , se obtiene 450 m/s. En igual proporción disminuye la velocidad del sonido con la temperatura del aire.

En el caso del H_2 , el peso molecular es un orden de magnitud inferior (2×10^{-3} kg/mol) y se obtiene:

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \times 8,34 \times 300}{2 \times 10^{-3}}} = 1.940 \text{ m/s}$$

El hecho de que a una temperatura dada sea igual la energía cinética media de las moléculas de cualquier gas implica que las más ligeras sean más rápidas. La velocidad del sonido en un tubo lleno de hidrógeno es mayor que en el aire en proporción a la velocidad de las moléculas, y es igual a unos 1.360 m/s.

12.2.1 Variación de la presión atmosférica con la altura: la fórmula barométrica

Vamos a estudiar cómo varía la presión atmosférica con la altura. Este cálculo es útil no sólo para obtener dicha variación, sino también para comprender cómo se distribuyen las velocidades de las moléculas en un gas, y para obtener conclusiones más generales.

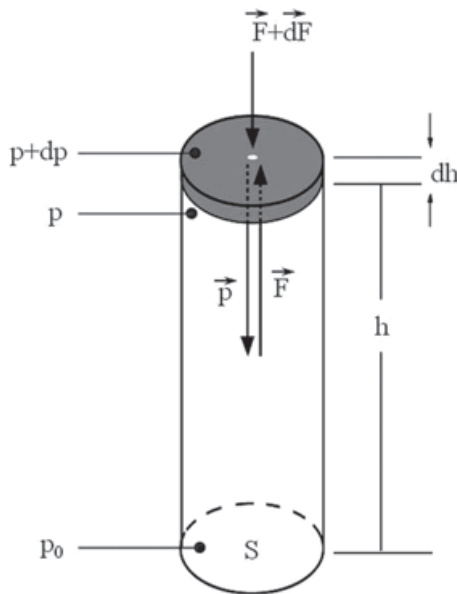


Fig. 12.2. Esquema para el cálculo de la fórmula barométrica. Se representa una columna de gas de altura h y superficie de la base S . El disco superior tiene una altura igual a dh y está en equilibrio bajo la acción de su peso $\vec{P}$ y de las fuerzas de presión $\vec{F}$ y $\vec{F} + d\vec{F}$. La presión en la base es p_0 , y en las caras inferior y superior del disco p y $p + dp$, respectivamente.

Suponemos inicialmente que la atmósfera está constituida por una única especie química suficientemente diluida para que pueda ser considerada como un gas ideal y, además, que la temperatura es constante. El gas que forma la atmósfera está sujeto a la atracción gravitatoria, de modo que es más denso

cerca de la superficie de la Tierra, porque soporta el peso del gas que está encima.

Consideremos una columna de gas de altura h sobre la superficie terrestre (figura 12.2) y área de la base S . La presión atmosférica en la base de la columna es p_0 y vale p en su sección superior. Veamos ahora las condiciones de equilibrio de un disco infinitesimal de gas de altura dh , situado sobre dicha columna. En la dirección vertical, la condición de equilibrio del disco es que sea nula la suma de fuerzas que actúan sobre él: su peso $\bar{P}$ y las fuerzas $\bar{F}$ y $\bar{F} + d\bar{F}$ debidas a la presión, que actúan sobre su cara inferior y sobre la superior. La diferencia de presión entre ambas caras es dp , de modo que la presión en la cara superior del disco es $p + dp$. La intuición indica que la presión disminuye con la altura, es decir, que cuando dh es positiva, dp será negativa, pero no es necesario hacer uso de ello, ya que este hecho se obtiene como una conclusión del cálculo. Los módulos de las fuerzas debidas a la presión son iguales a dicha presión multiplicada por la superficie S , y el módulo dP del peso del disco es igual a su masa dm multiplicada por la aceleración g de la gravedad:

$$\begin{aligned} F &= pS & F + dF &= (p + dp)S \\ P &= dm \, g = \rho \, dV \, g = \rho \, S \, dh \, g \end{aligned} \quad (12.14)$$

donde ρ es la densidad del aire a la altura h , y V el volumen del disco. Tomando el sentido positivo hacia arriba, resulta:

$$\sum \text{fuerzas} = F - (F + dF) - P = 0$$

de donde, sustituyendo las expresiones anteriores, se obtiene:

$$dF = dp \, S = -\rho g \, dh \, S \quad (12.15)$$

y dividiendo por el área S :

$$dp = -\rho \, g \, dh \quad (12.16)$$

Se ha supuesto que el gas se comporta como ideal. Por ello, puede deducirse la densidad ρ de la ecuación de estado, siendo P_m el peso molecular:

$$pV = \frac{M}{P_m} R T \quad \text{de donde} \quad \rho = \frac{M}{V} = \frac{P_m \, p}{R T}$$

y sustituyendo en la expresión (12.16), obtenemos:

$$dp = -\frac{P_m}{R T} p g dh$$

Una vez reordenada, esta ecuación es elementalmente integrable:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{P_m}{R T} g \int_{h_0}^h dh$$

Los límites de integración se han situado entre una altura de referencia h_0 en la que la presión es p_0 y una altura h indeterminada, donde la presión es p . Integrando:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{P_m}{R T} g (h - h_0) \quad (12.17)$$

Exponenciando esta expresión se obtiene la **fórmula barométrica**:

$$p = p_0 e^{-\frac{P_m g}{R T} (h - h_0)} = p_0 \exp \left(-\frac{P_m g}{R T} (h - h_0) \right) \quad (12.18)$$

Esta fórmula es exacta para un gas ideal en equilibrio y a temperatura constante, condiciones que no se dan con exactitud en la atmósfera. La temperatura varía con la altura, aunque en grados Kelvin la variación relativa no es muy grande, y, además, se producen fenómenos relacionados con los vientos y los cambios meteorológicos de presión. Sin embargo, tomando una temperatura promedio, como en el siguiente ejemplo, las predicciones de la fórmula barométrica se ajustan con notable precisión a la realidad. En la figura 12.3 se representa el perfil de temperaturas y presiones en la atmósfera terrestre obtenido a partir de medidas experimentales. Nótese que en el eje de ordenadas se representan las alturas (en km) y las presiones (en escala logarítmica). En el eje de abscisas se representan las temperaturas. Hasta algo más de 100 km de altura se observa que el logaritmo de la presión está igualmente espaciado, lo que se corresponde con las predicciones de la fórmula barométrica (12.17), que indica que el logaritmo de p/p_0 es proporcional a la altura $h - h_0$. En este intervalo de alturas la temperatura sufre oscilaciones relativamente acusadas, pero que no afectan drásticamente a las predicciones de la fórmula. A alturas mayores de 100 km la temperatura se va elevando muy intensamente y la fórmula anterior ya no es de utilidad. Debe subrayarse que la fórmula es bastante precisa en un intervalo de presiones muy amplio, que va desde 1 atm, al nivel del mar, hasta 10^{-7} atm, a unos 115 km de altura.

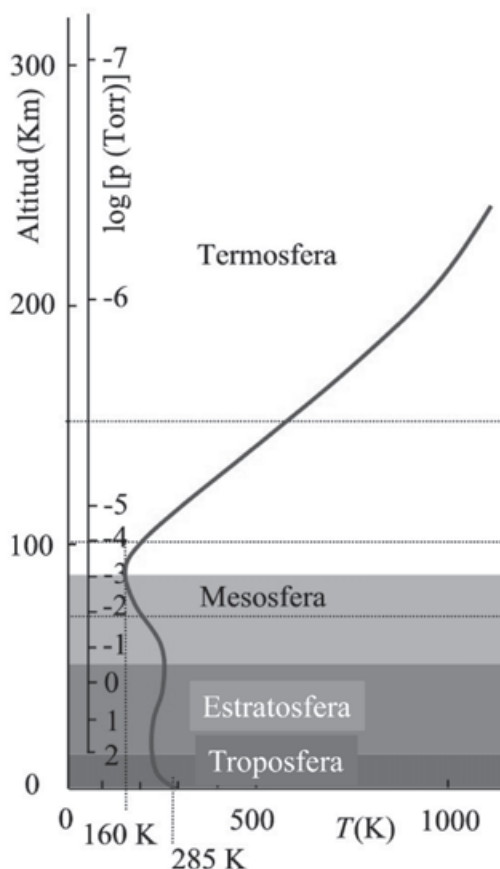


Fig. 12.3. Perfil de temperaturas de la atmósfera terrestre en función de la altura. Nótese que en ordenadas, junto a la escala de altitudes, se representa la escala de presiones en forma logarítmica. Puede observarse que, hasta altitudes algo superiores a los 100 km desde la superficie de la Tierra, la temperatura sólo registra pequeñas oscilaciones, lo que indica que se cumple razonablemente la fórmula barométrica. A alturas superiores dicha fórmula carece de exactitud debido al intenso calentamiento de la atmósfera.

Ejemplo. Cálculo de la presión atmosférica a 3.000 m de altura y sus efectos fisiológicos. Se podría aplicar la fórmula anterior, utilizando el P_m promedio del aire, y se obtendría la presión media, pero vamos a realizar, sin embargo, un cálculo más detallado. Como en una mezcla de gases no reaccionantes cada componente se comporta como si ocupase todo el volumen (ley de Dalton [8.16]), calcularemos independientemente la presión de oxígeno y la del nitrógeno, suponiendo que se trata de aire seco, a una atmósfera de presión al nivel del mar, con un 79 % de N_2 y un 21 % de O_2 en volumen. Por tanto, al nivel del mar la presión parcial de N_2 es de 0,79 y la de O_2 de 0,21 atm. Ahora se calculan las presiones respectivas a 3.000 m, tomando como temperatura 0 °C, es decir, 273 K.

$$p_{O_2} = 0,21 e^{-\frac{32 \times 10^{-3} \times 10}{8,34 \times 273} \times 3.000} = 0,138 \text{ atm} = 104 \text{ mmHg}$$

$$p_{N_2} = 0,79 e^{-\frac{28 \times 10^{-3} \times 10}{8,34 \times 273} \times 3.000} = 0,546 \text{ atm} = 415 \text{ mmHg}$$

La presión total es la suma de las presiones parciales $0,138 + 0,546 = 0,684$ atm. Además, la proporción de oxígeno es ahora $0,138/0,684 = 0,20$. Ha disminuido la presión total y ha disminuido, del 21 % al 20 %, la proporción de oxígeno. Para la respiración de los seres vivos lo relevante es la presión parcial de oxígeno, que disminuye a $0,138/0,21 = 0,66$, un 66 % de su valor al nivel del mar.

En el caso de los mamíferos, el transporte de oxígeno en la sangre se realiza mediante la fijación de oxígeno en la hemoglobina de los eritrocitos y mediante la disolución del gas en el plasma sanguíneo. La cantidad de oxígeno que se disuelve en el plasma es proporcional a su presión parcial, pero es en todo caso muy pequeña. En cambio, el mecanismo principal es la fijación a la hemoglobina, que no es directamente proporcional a la presión parcial de oxígeno, sino que depende de ésta de forma más compleja. En particular, hasta presiones parciales de unos 90 mmHg la cantidad de oxígeno transportada por la hemoglobina disminuye muy lentamente, en aproximadamente un 10 %, al disminuir su presión parcial sobre la sangre. A partir de ahí, la disminución es más rápida. Estas cuestiones se tratan con más detalle en los capítulos 14 y 15. En definitiva, a 3.000 m de altura, una persona necesita para mantener el metabolismo, y disponer de la misma cantidad de oxígeno en el interior de su organismo, respirar una cantidad de aire superior en un 10 % a la que respira al nivel del mar. Entre otros efectos fisiológicos, como un mayor ritmo cardíaco, es importante señalar que esta mayor cantidad de aire sale de los pulmones, como siempre, saturada de vapor de agua. Este vapor ha consumido en los pulmones la energía correspondiente a su calor latente de vaporización. Así, con la altura, tanto el consumo energético como la necesidad de agua son mayores en el organismo.

En el capítulo anterior se calculó que, en condiciones de reposo, una persona puede evaporar diariamente en el interior de los pulmones 0,58 l de agua, con un consumo energético de 310 kcal. De acuerdo con el resultado anterior, esa misma persona, a 3.000 m de altura, tendría un consumo energético, por evaporación de agua en los pulmones, de 340 kcal. Lógicamente, realizando un ejercicio vigoroso este consumo puede aumentar muy sustancialmente. Para altitudes superiores a 3.000 m estos problemas se agudizan rápidamente.

12.2.2 Distribución de velocidades de las moléculas: ley de Maxwell-Boltzmann

Al principio del capítulo se ha obtenido la expresión que permite calcular la velocidad cuadrática media de las moléculas en un gas que está en equilibrio térmico. Ahora estudiaremos cómo son las velocidades de todas las moléculas. Estas velocidades son distintas para las diferentes moléculas y, además, la velocidad de cada molécula cambia de dirección y sentido con cada colisión. Más adelante, en el estudio de la teoría cinética del transporte (sección 12.5), se determina cuál es la frecuencia de estas colisiones. Naturalmente, dado que el número de moléculas es inmenso, del orden del número de Avogadro, carece de sentido preguntarse cuál es la velocidad de cada una de las moléculas. Pero sí tiene interés saber qué fracción del número total de moléculas tiene velocidades comprendidas en un rango determinado. El conocimiento de esta fracción es equivalente a conocer la probabilidad de que una molécula en un instante determinado tenga una velocidad comprendida en ese rango. Por ejemplo, si la fracción de moléculas que tienen módulos de la velocidad comprendidos entre el valor v_1 y el valor v_2 es 0,15, es decir, un 15 %, podemos afirmar que la probabilidad de que al observar una molécula determinada, seleccionada al azar, el módulo de su velocidad esté comprendido entre v_1 y v_2 es 0,15, o en porcentaje, del 15 %.

La función que describe estas probabilidades se denomina función de distribución de velocidades $F(v)$ y fue obtenida en primer lugar por el británico James Clerk Maxwell (1814-1878) en 1860. En 1871 fue generalizada por el austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906). En los estudios más detallados sobre esta cuestión se comienza estudiando la función de distribución de una componente de la velocidad, por ejemplo $f(v_x)$. Esta función no tiene mucho interés en un estudio elemental, ya que su valor medio es cero, si el gas está macroscópicamente en reposo, como venimos considerando. Es decir, la probabilidad de que haya moléculas con cierta componente de la velocidad hacia la derecha es igual que la probabilidad de que las haya hacia la izquierda. Esto significa que, lógicamente, la distribución de velocidades es isótropa: es la misma en cualquier dirección del espacio. Por eso, el valor medio del vector velocidad, y por tanto de cada una de sus componentes, es cero.

Para un estudio elemental, es más interesante la ley de distribución de módulos de la velocidad. Como dicho módulo siempre es positivo, en este caso, el valor medio ya no es cero. Esta distribución, llamada de Maxwell-Boltzmann, se expresa matemáticamente como sigue:

$$F(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \quad (12.19)$$

La función de distribución $F(v)$ se define de tal forma que $F(v) dv$ representa la probabilidad de que el módulo de la velocidad de una molécula tenga un valor comprendido entre v y $v+dv$. Esta función tiene un aspecto complicado, pero su contenido es simple. Nótese en primer lugar que la variable v sólo aparece dos veces, una en el argumento de la exponencial y otra al final de la función, en ambos casos elevada al cuadrado. El resto son constantes: m , la masa de la molécula, k_B , la constante de Boltzmann y T , la temperatura absoluta.

La función se representa gráficamente en la figura 12.4, en la que en el eje de abscisas figuran los valores del módulo de la velocidad y en ordenadas, los valores de la función. Vamos a examinar su significado. En la gráfica se ha señalado un valor v_A de la velocidad. El valor de la función para esa velocidad es $F(v_A)$. A continuación de la velocidad v_A en el eje de abscisas se representa un incremento elemental de la velocidad dv . El producto $F(v_A)dv$, que es igual al área del estrecho cuadrilátero señalado en la figura, es la fracción de moléculas que tienen velocidades comprendidas en el rango de v_A a $v_A + dv$. Si, en lugar de tomar un incremento infinitesimal de velocidad dv , se toma un incremento finito, como el que va de v_1 a v_2 , la fracción de moléculas cuya velocidad tiene un módulo que está comprendido entre esos dos valores es:

$$\int_{v_1}^{v_2} F(v)dv \quad (12.20)$$

Estas integrales no se pueden calcular por métodos simples, pero aparecen tabuladas en los textos especializados y se pueden aproximar mediante programas de ordenador.

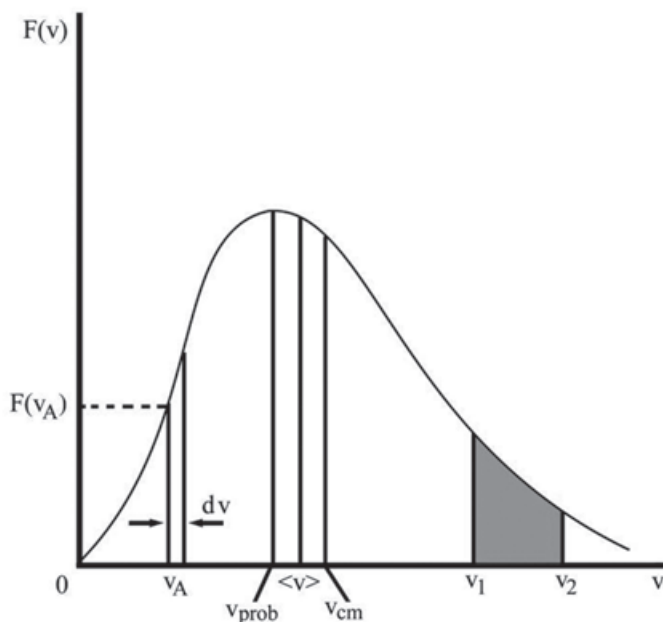


Fig. 12.4. Representación gráfica de la función de distribución de módulos de las velocidades $F(v)$ de Maxwell-Boltzmann. $\langle v \rangle$ es la velocidad media, v_{cm} , la velocidad cuadrática media, y v_{prob} , la velocidad más probable. Los demás detalles figuran en el texto.

Las consideraciones anteriores son correctas dado que la función de distribución está normalizada. Esto significa que la integral extendida a todos los valores posibles del módulo de la velocidad es igual a la unidad. Es decir, que el área total limitada por la función y el eje de abscisas es igual a la unidad:

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1$$

Esta integral representa la probabilidad de que el módulo de la velocidad tenga cualquier valor posible, probabilidad que lógicamente debe ser igual a la unidad. El factor independiente de la velocidad,

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}$$

que multiplica a la función, asegura precisamente que la integral extendida a todo el intervalo de velocidades es igual a 1.

12.2.3 Valores medios de la velocidad en la distribución de Maxwell-Boltzmann

Veamos ahora cuál es el valor medio $\langle v \rangle$ del módulo de la velocidad. Éste puede calcularse utilizando la función de distribución, de acuerdo con las técnicas de teoría de probabilidades:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (12.21)$$

El significado de la velocidad media es simple: en la gráfica de la función, las áreas a la derecha y a la izquierda de la línea vertical que pasa por la velocidad media son iguales.

La velocidad cuadrática media v_{cm} , definida anteriormente [expresión (12.11)] como la raíz cuadrada del valor medio del cuadrado de la velocidad, se calcula, análogamente al caso anterior, mediante la expresión:

$$v_{cm}^2 = \langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \frac{3k_B T}{m} \quad (12.22)$$

Interesa calcular el valor de la velocidad cuadrática media, porque es la magnitud que aparece en la expresión (12.11), de la velocidad media de las partículas en un gas ideal. En efecto, hallando la raíz del resultado anterior se obtiene:

$$v_{cm} = \sqrt{\langle v_{cm}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \approx 1,085 \langle v \rangle \quad (12.23)$$

Nótese que la velocidad cuadrática media no difiere en mucho de la velocidad media.

Puede observarse en la gráfica que ninguna de estas medias coincide con el máximo de la función $F(v)$. La velocidad correspondiente al máximo es, lógicamente, la más probable y se designa por v_{prob} . Se calcula con relativa facilidad hallando el máximo de la función, por derivación, y se obtiene:

$$v_{prob} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2\pi}{8}} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \approx 0,886 \langle v \rangle \quad (12.24)$$

El hecho de que estas tres velocidades sean distintas se debe a que la función $F(v)$ no es simétrica con respecto a los módulos de las velocidades.

Dado que las diferencias entre v_{cm} , v y v_{prob} no son muy grandes, en la mayor parte de las aplicaciones se puede usar indistintamente cualquiera de

ellas. La distinción sólo tiene importancia por razones conceptuales y para algunos problemas en que se necesite una gran precisión.

Se examina ahora otro aspecto del comportamiento de la función $F(v)$ en relación con la temperatura T . En la figura 12.5

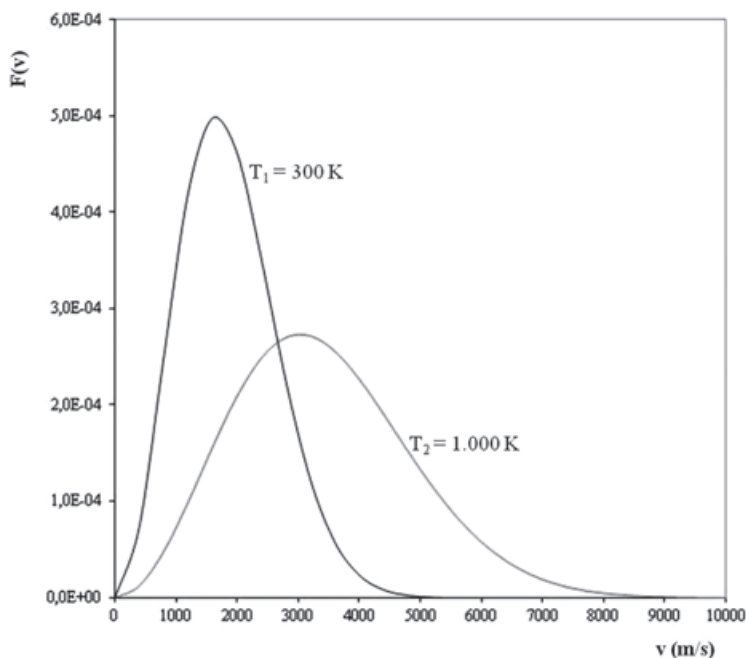


Fig. 12.5. Función de distribución de Maxwell-Boltzmann a dos temperaturas: T_1 y T_2 . Nótese que a la temperatura más alta (T_2) la función de distribución es más “chata” que a la temperatura inferior (T_1). Ello indica que existe un rango más amplio para los posibles módulos de la velocidad de las moléculas.

se representa la distribución para dos temperaturas del gas, una T_1 más baja y otra T_2 , más alta que la anterior. Se observa que al aumentar la temperatura el máximo se desplaza hacia la derecha, hacia velocidades mayores y toda la curva se achata, pero manteniendo la propiedad de que el área limitada por la curva se mantiene constante e igual a la unidad. El hecho de que el máximo se desplace hacia la derecha era previsible, ya que la velocidad media aumenta con la temperatura. La circunstancia de que la curva se achate tiene gran interés. Para mantener el área constante, la curva se ensancha. Esto significa que el rango de velocidades posibles para las moléculas es más amplio. Si continuase aumentando la temperatura, cada vez habría más valores posibles para la velocidad y todos ellos con probabilidades más parecidas, puesto que la curva es menos picuda. En el límite, cuando la temperatura tiende a infinito, todas las velocidades son igualmente posibles y probables. Más adelante se insistirá sobre esta importante propiedad. Debe notarse que este

comportamiento de la función $F(v)$ se debe exclusivamente al comportamiento del factor exponencial en dicha función.

Dado que en el argumento de la exponencial figura la masa dividida por la temperatura, lo dicho para la temperatura es fácilmente extrapolable a las masas de las moléculas. Si se considera constante la temperatura, a menor masa de las moléculas le corresponde mayor velocidad y una distribución más chata que a masas más grandes.

12.3 Energía mecánica y energía media del movimiento térmico: el factor de Boltzmann

Se estudiará ahora el significado físico del factor exponencial que aparece en la distribución de velocidades moleculares de Maxwell-Boltzmann. Dicho factor exponencial se puede generalizar a muchas situaciones de interés físico y describe el efecto de la agitación térmica de las moléculas en las propiedades de un sistema.

Como se ha visto más arriba, lo que le confiere sus propiedades distintivas a la función de distribución (12.19) es el factor exponencial. Teniendo en cuenta la relación entre la energía cinética de traslación y la velocidad, $E_{cin} = mv^2/2$, la exponencial puede escribirse así:

$$\exp\left(-\frac{E_{cin}}{k_B T}\right)$$

Veamos que, formalmente, este factor es análogo al que se ha deducido para la fórmula barométrica (12.18). Allí se obtuvo la exponencial

$$\exp\left(-\frac{P_m gh}{RT}\right)$$

Teniendo en cuenta que el peso molecular P_m es igual a la masa m de una molécula multiplicada por el número de Avogadro, $P_m = mN_A$, y que la constante de los gases $R = k_B N_A$, la expresión anterior queda en la forma:

$$\exp\left(-\frac{mN_A gh}{k_B N_A T}\right) = \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

Pongamos ahora la fórmula barométrica en función de la concentración de moléculas, en lugar de en función de la presión. De la ecuación de estado del gas ideal, en la forma (8.6),

$$pV = Nk_B T$$

se deduce que:

$$p = \frac{N}{V} k_B T$$

y, denominando n_v al número de moléculas por unidad de volumen, se obtiene finalmente:

$$p = n_v k_B T \quad (12.25)$$

y

$$p_0 = n_{v0} k_B T \quad (12.26)$$

donde p_0 y n_{v0} son la presión y la concentración de partículas para $h = 0$. Sustituyendo en la fórmula barométrica (12.18) las expresiones anteriores (12.25-26), resulta:

$$n_v k_B T = n_{v0} k_B T \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

de donde se obtiene, finalmente:

$$n_v = n_{v0} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right) \quad (12.27)$$

En el campo gravitatorio próximo a la superficie de la Tierra, mgh es la energía potencial U . $k_B T$ es una magnitud proporcional a la energía media del movimiento térmico de las moléculas, que llamaremos la *magnitud térmica*. Así, en este caso de la fórmula barométrica, el argumento de la exponencial es con signo menos la energía potencial dividida por la magnitud térmica. En el otro caso que se acaba de ver de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, el argumento de la exponencial es, cambiada de signo, la energía cinética dividida por la magnitud térmica. En términos matemáticos, las exponenciales son, respectivamente:

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad y \quad \exp\left(-\frac{E_{cin}}{k_B T}\right) \quad (12.28)$$

Boltzmann demostró, además, que la expresión:

$$n_V = n_{V0} \exp \left(-\frac{U}{k_B T} \right) \quad (12.29)$$

que relaciona la concentración n_V de partículas con la energía potencial U y con la temperatura absoluta T , no sólo es válida para el campo de fuerzas de la gravedad terrestre (relación [12.27]), sino que se cumple para cualquier campo de fuerzas que afecte a un gran conjunto de partículas en equilibrio térmico a la temperatura T .

Discutamos nuevamente el significado de esta expresión, y posteriormente se examinarán otros ejemplos de su aplicación. Recordemos que la fórmula (12.27) indica la concentración de partículas por unidad de volumen en el campo gravitatorio terrestre, en función de la altura.

Nótese que a una temperatura T_1 baja hay más moléculas a alturas más bajas y disminuye la densidad rápidamente al aumentar la altura. A una temperatura más alta T_2 , la distribución se hace más uniforme en función de la altura. Este comportamiento se puede explicar del siguiente modo. La distribución de las moléculas se realiza como resultado de la acción de dos tendencias contrapuestas: la energía potencial, que en este caso representa la atracción gravitatoria, tiende a situar las partículas en sus potenciales (alturas) más bajos; en cambio, la energía del movimiento térmico, proporcional a $k_B T$, provoca la tendencia de las moléculas a distribuirse uniformemente, con el mayor desorden posible, por todas las alturas accesibles. La distribución resultante de posiciones de las moléculas depende de la intensidad relativa de estas dos tendencias. En el límite cuando la temperatura tiende a cero, cesa la agitación térmica y todas las partículas caen a la superficie ($h = 0$), donde la energía potencial es mínima. En el límite contrario, de energía térmica proporcional a $k_B T$, muy grande frente a la energía potencial, las partículas se distribuyen uniformemente. Nótese que este último caso es el que se produce en un recipiente de tamaño normal a temperaturas ordinarias o altas, donde la energía de agitación térmica es muy superior a la energía potencial gravitatoria y el gas se distribuye uniformemente. Para comprender lo que se entiende en este contexto por tamaño normal, véase el ejemplo siguiente.

Esta contraposición entre la energía media del movimiento térmico y la energía potencial aparece sea cual sea la naturaleza de esta última: mecánica, eléctrica, magnética, química o de otro tipo.

En realidad, refiriéndonos nuevamente a las exponenciales (12.28), hemos analizado dos casos particulares de una ley muy general, según la cual **la distribución de energías de las moléculas se expresa en función de su**

energía total, es decir, de la suma de energía cinética y energía potencial, mediante la relación:

$$E \propto \exp\left(-\frac{E_{cin} + U}{k_B T}\right) \quad (12.30)$$

En efecto, en el segundo caso que hemos analizado, de la ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann (12.19), se ha considerado implícitamente que la altura y , por tanto, la energía potencial U era constante. Por tanto, la variación de la función exponencial sólo se debe a la variación de energía cinética ($v_{cm}^2 / 2$) y la densidad de partículas es proporcional a:

$$\exp\left(-\frac{E_{cin}}{k_B T}\right) \quad (12.31)$$

En el primer caso considerado, de la fórmula barométrica se ha supuesto, también implícitamente, que en cada disco la energía cinética media de las partículas era la misma, por ser la temperatura constante y, por lo tanto, la densidad de partículas (12.27) con cierta energía potencial $U = mgh$ era proporcional a:

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (12.32)$$

Ejemplo. La competencia entre energía mecánica y agitación térmica en la atmósfera. Apliquemos este razonamiento al oxígeno de la atmósfera. De acuerdo con la fórmula barométrica expresada en función de las concentraciones de las moléculas (12.27), la concentración $n_{v_0}(h)$ de moléculas de oxígeno, respecto de la concentración n_{v_0} al nivel del mar ($h = 0$), es:

$$\frac{n_v(h)}{n_{v_0}} = \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

Sustituyendo m por la masa de una molécula de oxígeno, igual a 32 unidades de masa atómica; g y k_B , por sus valores, y T por 300 K, todo ello en unidades del SI, resulta:

$$\frac{n_v(h)}{n_{v_0}} = \exp\left(-\frac{32 \times 1,66 \times 10^{-27} \times 9,8 \times h}{1,38 \times 10^{-23} \times 300}\right) = \exp\left(-\frac{5,2 \times 10^{-25} \times h}{4,1 \times 10^{-21}}\right)$$

Nótese que para alturas h del orden de unos pocos metros, el denominador, que es la energía de agitación térmica, es cuatro órdenes de magnitud superior al numerador, que es la energía mecánica. La agitación térmica prevalece sobre la energía mecánica y, por tanto, la distribución de moléculas de oxígeno es constante en un recipiente de algunos metros de altura. Por ejemplo, si se calcula la exponencial para una altura de 10 m, la concentración relativa es:

$$\frac{n_v(10)}{n_{v0}} = \exp\left(-\frac{5,2 \times 10^{-24}}{4,1 \times 10^{-21}}\right) = 0,999$$

A 10 m de altura la concentración de moléculas es un uno por mil más baja que en el suelo, diferencia prácticamente inapreciable.

En cambio, cuando la altura es del orden de decenas de miles de metros, comienza a cobrar importancia la energía mecánica frente a la agitación térmica y la concentración de moléculas de oxígeno disminuye rápidamente. Veamos algunos ejemplos en la tabla siguiente.

Tabla 12.1 Alturas y concentraciones de oxígeno en la atmósfera respecto de la concentración a 0 m	
Altura (m)	Concentración relativa $n_v(h)/n_{v0}$
100	0,987
500	0,938
1.000	0,880
5.000	0,530
10.000	0,281
30.000	0,022
100.000	$3,1 \times 10^{-6}$

La disminución de la concentración de nitrógeno es análoga, aunque algo menos intensa, por ser sus moléculas un poco más ligeras que las del oxígeno.

12.3.1 Determinación del número de Avogadro por Perrin

En 1828 el botánico escocés Robert Brown (1773-1858), observando con el microscopio una suspensión de granos de polen en agua, se maravilló de que los granos realizasen toda clase de movimientos de traslación y rotación.

Al principio pensó que el movimiento era un indicio de la vida latente en el polen. Sin embargo, estudiando otras sustancias completamente inorgánicas, como el polvo de rocas volcánicas formadas en las entrañas de la Tierra, concluyó que todas las partículas finamente divididas suspendidas en agua mostraban unos movimientos análogos. El extraño baile de las partículas en suspensión pasó a llamarse **movimiento browniano**. Einstein consiguió en 1905 demostrar que el movimiento de las partículas muestra las fluctuaciones debidas a la agitación térmica, con una distribución de velocidades análoga a la que se ha estudiado más arriba en los gases. Con partículas suficientemente pequeñas, este movimiento puede observarse directamente al microscopio.

En 1909 el premio Nobel de Física (1929) francés Jean Baptiste Perrin (1870-1942) utilizó las características del movimiento browniano para determinar experimentalmente el valor del número de Avogadro y comprobar la exactitud de la distribución de Maxwell-Boltzmann.

Perrin pensó que la distribución en altura de la concentración de partículas debía obedecer a la distribución de Boltzmann. Su primer problema fue encontrar partículas iguales de tamaño adecuado y determinar su masa. Lo consiguió mediante pacientes centrifugaciones con una suspensión de goma guta (cierta resina de la gutagamba *Garcinia morella*, árbol del sudeste asiático). Obtuvo una emulsión de bolas prácticamente iguales con un diámetro de $1\ \mu\text{m}$, aproximadamente.

La emulsión se introducía en una cavidad plana de $0,1\ \text{mm}$ de profundidad en el porta del microscopio (figura 12.6a). Éste tenía una profundidad de campo visual tan pequeña que sólo se observaban las partículas situadas en una capa horizontal de un grosor aproximado de $1\ \mu\text{m}$. Desplazando el microscopio en dirección vertical, podía contarse el número de partículas como función de la altura.

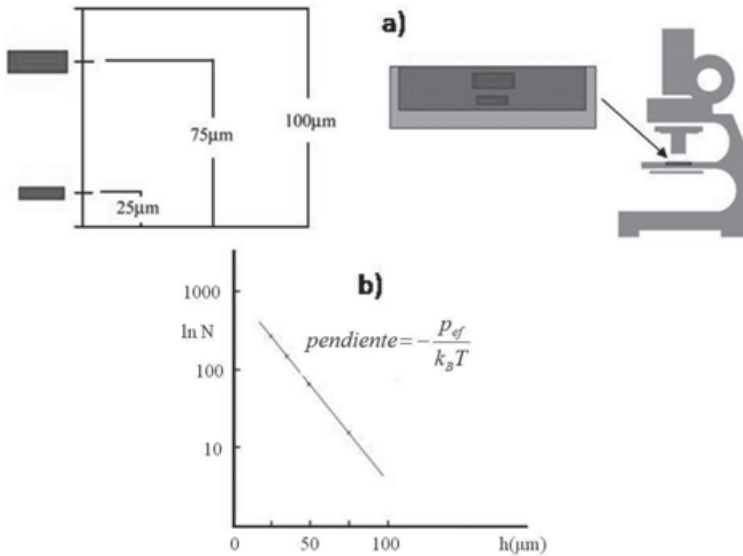


Fig. 12.6. (a) Microscopio de Perrin con una ampliación del porta en el que colocaba sus preparaciones de partículas brownianas. En la parte inferior se indican las longitudes típicas de la profundidad de la suspensión y de las alturas a las que contaba el número de partículas. (b) Representación de una serie de datos obtenida por Perrin, en un diagrama del logaritmo del número de partículas frente a la altura. La pendiente de la recta que se ajusta a los datos experimentales permite determinar el valor de la constante de Boltzmann k_B y, por tanto, el valor del número de Avogadro.

Llamando h a la altura total de líquido, S , a su superficie horizontal, $n_v(h)$, al número de partículas brownianas por unidad de volumen a la altura h , y δh , a la altura del campo visual del microscopio, el número total de partículas N que se encuentran en dicho campo visual es:

$$N = n_v(h) S \delta h$$

Ahora se puede aplicar la fórmula de la distribución de Boltzmann (12.29) a las partículas brownianas en la forma:

$$n_v(h) = n_{v0} \exp\left(-\frac{p_{ef} h}{k_B T}\right)$$

donde n_{v0} es el número de partículas por unidad de volumen para $h = 0$ y p_{ef} es el peso efectivo de cada partícula. Por tanto:

$$N = n_{v0} \exp\left(-\frac{p_{ef} h}{k_B T}\right) S \delta h \quad (12.33)$$

El peso efectivo significa el peso menos el empuje ascensional provocado por el líquido (véase el principio de Arquímedes en el capítulo 13). Una vez medidos los números de partículas a dos alturas determinadas h_1 y h_2 , empleando la expresión (12.33) se obtiene:

$$N_1 = n_{v0} \exp\left(-\frac{p_{ef} h_1}{k_B T}\right) S \delta h \quad y \quad N_2 = n_{v0} \exp\left(-\frac{p_{ef} h_2}{k_B T}\right) S \delta h$$

Dividiendo la primera igualdad por la segunda y hallando el logaritmo del resultado, resulta:

$$\ln \frac{N_1}{N_2} = \frac{p_{ef} (h_2 - h_1)}{k_B T} \quad (12.34)$$

De esta expresión obtenía Perrin el valor de la constante de Boltzmann y mediante la expresión que la define (véase la sección 8.4):

$$R = k_B N_A$$

que relaciona el número de Avogadro N_A con la constante de los gases R y con la constante de Boltzmann k_B , determinaba, finalmente, el valor del número de Avogadro. Empleando distintas emulsiones, encontró valores de N_A desde $6,5 \times 10^{23}$ hasta $7,2 \times 10^{23}$. El valor de N_A obtenido posteriormente con métodos más precisos es $6,022 \times 10^{23}$.

Los valores obtenidos por Perrin concuerdan correctamente con el valor real y demuestran experimentalmente que la distribución de Boltzmann puede aplicarse a las partículas brownianas.

Observación. *Robert Brown* recibió en su tiempo el nombre de príncipe de los botánicos. En 1801 se trasladó a Australia como naturalista de una expedición científica y regresó en 1805 con una colección de cerca de 4.000 especies descritas en un libro. Contribuyó a la aceptación de la clasificación de Linneo. Señaló la diferencia entre las angiospermas y las gimnospermas. Indicó la importancia del estudio del polen para la clasificación de las plantas y detectó la presencia del núcleo en las células vegetales. El nombre de núcleo celular se debe a él. Descubrió el hoy denominado movimiento browniano examinando al microscopio una suspensión de granos de polen de *Clarkia pulchella*.

Ejemplo. El experimento de Perrin. Veámos un ejemplo numérico del experimento de Perrin. En $h_1 = 25 \mu\text{m}$ se observan 179 partículas. En $h_2 = 75 \mu\text{m}$ se observan 47 partículas. El peso efectivo de las partículas es $1,0 \times 10^{-16}$. La temperatura es 300 K.

Despejando la constante de Boltzmann de la fórmula (12.34) obtenida más arriba, y sustituyendo valores, resulta:

$$k_B = \frac{p_{ef} (h_2 - h_1)}{T \ln \frac{N_1}{N_2}} = \frac{1,0 \times 10^{-16} (75 - 25) \times 10^{-6}}{300 \ln \frac{179}{47}} = \frac{5,0 \times 10^{-21}}{300 \times 1,34} = 1,24 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Ahora puede determinarse el valor del número de Avogadro N_A mediante la expresión:

$$N_A = \frac{R}{k_B} = \frac{8,3}{1,24 \times 10^{-23}} = 6,7 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}$$

El resultado es uno de los obtenidos por Perrin, un poco más alto que el valor real. Puede mejorarse su precisión tomando varios datos a distintas alturas. Tomando logaritmos neperianos en la expresión (12.33), resulta:

$$\ln N = \ln(n_{v0} S \delta h) - \frac{p_{ef}}{k_B T} h$$

De modo que, representando los datos en una gráfica de $\ln N$ frente a h (figura 12.6b), la pendiente de la recta que mejor se ajusta a los puntos es $-\frac{p_{ef}}{k_B T}$.

Ejemplo. Velocidad media de las partículas brownianas. La explicación teórica por parte de Einstein del movimiento browniano y los experimentos de Perrin demostraron que la velocidad cuadrática media de las partículas suspendidas en un líquido puede calcularse con la misma fórmula (12.23) que se emplea para hallar la velocidad cuadrática media de las moléculas de un gas ideal. Veamos cuáles son típicamente esas velocidades. De acuerdo con el ejemplo anterior, consideremos que la masa efectiva de las partículas es $1,0 \times 10^{-17} \text{ kg}$. Calcularemos la velocidad a temperatura ambiente, de 300 K. En estas condiciones:

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300}{1,0 \times 10^{-17}}} = 0,035 \text{ m/s} = 3,5 \text{ cm/s}$$

Este movimiento, con una velocidad media de pocos centímetros por segundo, puede observarse directamente con un microscopio.

12.3.2 La velocidad de las reacciones químicas

Cuando se produce espontáneamente una reacción química, el conjunto de los reactantes parte de una situación de no equilibrio. La aproximación al estado de equilibrio consiste en la formación de los productos de la reacción y es un proceso irreversible. Normalmente, el número de moléculas que reaccionan por unidad de tiempo es muy pequeño, de modo que puede estudiarse la velocidad del proceso mediante los razonamientos que siguen.

Mediante la utilización del factor de Boltzmann se obtiene una expresión general para la cinética química o velocidad de las reacciones químicas. Aunque el resultado que vamos a deducir es más general, supongamos una reacción química que tiene lugar en un medio gaseoso. Por ejemplo, la disociación del ácido iodhídrico gaseoso en iodo gaseoso e hidrógeno gaseoso:



La reacción se produce mediante colisiones entre moléculas de ácido iodhídrico. Sin embargo, no todas las colisiones dan lugar a la reacción química, sino sólo una fracción muy pequeña de ellas.

El hecho de que sólo reaccione químicamente una fracción muy pequeña de las moléculas que colisionan se debe a lo siguiente. En la reacción se produce un reagrupamiento de los átomos con una variación de su energía potencial. Denominemos U_A a la energía potencial de dos moléculas de IH y U_B a la de la pareja de moléculas de hidrógeno e iodo. En ambos casos se trata de mínimos de energía potencial, ya que ambos estados, el formado por dos moléculas de IH , y el formado por una molécula de hidrógeno y otra de iodo, son relativamente estables. Estos dos mínimos de potencial se hallan separados necesariamente por cierta barrera de potencial, ya que, de lo contrario, la reacción se produciría de modo prácticamente instantáneo. En la figura 12.7a se representa un esquema de la curva de energía potencial asociada a la reacción. Si se estudia más detalladamente el problema se observa que el potencial puede depender de varias variables y tener una forma más complicada, pero lo esencial del argumento se conserva: existen dos mínimos, para el estado inicial y el estado final de la reacción, y una barrera de potencial

de altura U_0 entre ambos mínimos. Supongamos que la reacción tiene lugar desde U_A hasta U_B . Para que las moléculas que chocan reaccionen, deben ser capaces de superar la barrera de potencial $U_0 - U_A$. Sin embargo, la mayoría de las moléculas del gas reaccionante tienen una energía total próxima a U_A , que es su energía mínima. Sólo unas pocas tendrán la energía $U_0 - U_A$ necesaria para que se produzca la reacción.

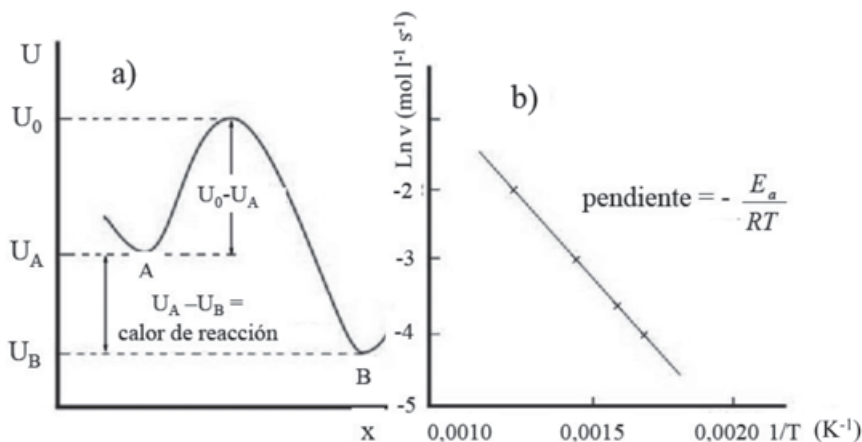


Fig. 12.7. a) Energía potencial U de una reacción química en función de un parámetro x , que agrupa las variables de las que depende la energía potencial. U_A es la energía potencial mínima de los reactantes y U_B , la de los productos. $U_0 - U_A$ es la barrera de activación. Las moléculas reactantes más energéticas superan la barrera de activación y reaccionan, formando los productos. En la figura también se representa el calor de reacción $U_A - U_B$.
b) Representación en escala semilogarítmica de la variación con la temperatura de la velocidad de cierta reacción química (diagrama de Arrhenius).

De acuerdo con la expresión (12.29), la concentración de moléculas con energía $U_0 - U_A$ es proporcional a

$$\exp\left(-\frac{U_0 - U_A}{k_B T}\right)$$

Se define la velocidad v de una reacción química como la variación de concentración de los reactantes con el tiempo. Por tanto, la velocidad de la reacción será proporcional a la concentración de moléculas con energías elevadas $U_0 - U_A$, ya que son las moléculas con esta energía las que pueden reaccionar:

$$v = A \exp\left(-\frac{U_0 - U_A}{k_B T}\right)$$

$U_0 - U_A$ se denomina energía de activación por molécula. Con más frecuencia se utiliza la energía de activación por mol E_a , que se deriva de la anterior multiplicando numerador y denominador por el número de Avogadro N_A .

$$v = A \exp \left(- \frac{(U_0 - U_A) N_A}{k_B N_A T} \right) = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

Hallando el logaritmo neperiano de la velocidad de reacción v , se obtiene:

$$\ln v = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (12.35)$$

Por tanto, si se representa gráficamente (figura 12.7b) el logaritmo neperiano de la velocidad de reacción frente a $1/T$, se obtiene una recta, cuya pendiente es $-E_a/R$. La determinación experimental de dicha pendiente permite hallar la energía de activación de la reacción.

Nótese que la existencia de la barrera de activación es independiente de que la reacción sea exotérmica (con desprendimiento de calor) o endotérmica (con absorción de calor). Esto último depende de que $U_A - U_B$ sea positivo (exotérmica) o negativo (endotérmica).

Observación. La obtención de esta ecuación para la velocidad de reacción se debe al sueco Svante Arrhenius (1859-1927), ganador del premio Nobel de Química (1902). A la gráfica logarítmica correspondiente se le llama recta de Arrhenius. Este científico también propuso la teoría de la panspermia, que afirma que la vida se transmite de astro en astro mediante esporas bacterianas movidas por la presión de la luz.

La variación de la velocidad de reacción se puede calcular, para pequeñas variaciones de temperatura (en grados Kelvin), a partir de la ecuación (12.35), mediante la siguiente aproximación:

$$\begin{aligned} \ln v_2 - \ln v_1 &= \ln \frac{v_2}{v_1} = - \frac{E_a}{R(T + \Delta T)} + \frac{E_a}{RT} = \\ &= \frac{E_a RT - E_a R(T + \Delta T) + E_a R \Delta T}{R(RT^2 + RT \Delta T)} \approx \frac{E_a}{RT^2} \Delta T \end{aligned} \quad (12.36)$$

donde v_1 es la velocidad a la temperatura T , y v_2 , a la temperatura $T + \Delta T$.

Ejemplo. La reacción que estamos considerando, de disociación del IH , tiene una energía de activación de 185 kJ/mol. A 400 K, una pequeña variación de temperatura de 10 K, multiplica por cuatro la velocidad de reacción:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} \approx \frac{E_a}{RT^2} \Delta T = \frac{185.000}{8,31 \times 400^2} 10 = 1,4 \quad \Rightarrow \quad v_2 = e^{1,4} v_1 \approx 4v_1$$

Este rapidísimo crecimiento de la velocidad de reacción con la temperatura es característico de las reacciones químicas y tiene gran importancia en Química y en Biología, donde diferencias de temperatura de pocos grados conducen a variaciones muy importantes en la velocidad del metabolismo. En este caso concreto de la disociación del IH , aun a 200 °C la reacción es tan lenta que harían falta centenares de años para observar algo de hidrógeno y yodo puros. Sin embargo, a 500 °C, la reacción transcurre en pocos segundos. Debe subrayarse que, aun en esta última situación, la energía de activación y el factor de Boltzmann desempeñan un papel fundamental, ya que en este último caso sólo en una de cada 10^{12} colisiones la pareja de moléculas que choca tiene energía suficiente para superar la barrera de potencial y se produce la reacción química, es decir, hay 10^{-12} reacciones/choque.

En la siguiente sección se calcula el número f de colisiones por segundo de una molécula con otras, en determinadas condiciones, y se obtiene el valor de $2,4 \times 10^9$. Supongamos aquí que se tiene un mol de IH , en el que habrá un número de moléculas igual a N_A (6×10^{23}) y que a 500 °C el número de colisiones por segundo es 10^{10} . El número de moléculas que reaccionan por segundo será igual al número de choques por segundo de cada molécula multiplicado por el número de Avogadro N_A , multiplicado por la fracción de choques que produce reacción 10^{-12} , multiplicado por dos, ya que la reacción química se produce entre dos moléculas:

$$\frac{N}{\Delta t} = \frac{2N_A v}{10^{12}} = \frac{2 \times 6 \times 10^{23} \times 10^{10}}{10^{12}} = 12 \times 10^{21} \text{ reacciones/s}$$

La velocidad de reacción suele expresarse en mol/s, de modo que resulta:

$$v = \frac{N}{\Delta t N_A} = \frac{6 \times 10^{21}}{6 \times 10^{23}} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/s}$$

Así, con las hipótesis del problema reaccionan 0,02 moles por segundo, de modo que un mol de reactante completaría la reacción en 50 s.

Observación. Reacciones explosivas. Los anteriores razonamientos permiten comprender cualitativamente cómo se producen las reacciones químicas explosivas. Por ejemplo, una mezcla de hidrógeno y oxígeno gaseosos reacciona muy lentamente a temperatura ambiente, debido a la correspondiente barrera de potencial. No obstante, una chispa o una llama son suficientes para desencadenar una explosión. Estas perturbaciones elevan la temperatura de una porción de la mezcla, lo cual provoca que en esa porción aumente notablemente la velocidad de reacción. Como esta reacción es exotérmica, el calor generado se transmite al resto de la mezcla gaseosa, que al aumentar de temperatura reacciona más rápidamente, generando aún más calor. Se produce, por tanto, un proceso en cadena en el que el incremento de temperatura acelera la reacción, lo cual produce un incremento ulterior de la temperatura y una nueva aceleración de la reacción. Esta acumulación súbita de la energía liberada por la reacción química es lo que observamos como una explosión.

12.4 Significado microscópico de la entropía: macroestados y microestados

En capítulos anteriores se ha comentado que la entropía es una cierta medida del desorden de un sistema. Veamos ahora una explicación más cuantitativa de esta afirmación. En Termodinámica se describe el estado de equilibrio de un sistema mediante los valores de un número muy reducido de parámetros macroscópicos: presión, volumen, temperatura y número de partículas. Un estado del sistema descrito por estos parámetros se denomina un estado macroscópico o *macroestado*.

El mismo sistema puede describirse también mediante la posición y la velocidad en un instante dado de todas y cada una de las moléculas que lo componen. Esto se denomina la descripción del estado microscópico del sistema o *microestado*. Más arriba, al deducir, mediante consideraciones cinético-moleculares, la ecuación de estado del gas ideal, se ha comprobado que existe una correspondencia entre esta descripción del microestado y la del macroestado.

Ocurre que para cada macroestado de un sistema de muchas partículas existe un número enorme de microestados. A continuación se verá, mediante un ejemplo, que existe una relación muy directa entre la entropía del sistema en un macroestado determinado y el número de microestados compatibles con ese macroestado.

Considérese un gas encerrado en un volumen V , formado por dos mitades.

Supongamos que inicialmente el gas está formado por cuatro moléculas, que llamamos A, B, C y D. Cada una de ellas tiene la misma probabilidad de encontrarse en el lado derecho o izquierdo del recipiente en un instante dado. Visto de otra manera, debido al movimiento térmico, cada molécula pasa el mismo tiempo en el lado izquierdo del recipiente que en el derecho. Por tanto, la probabilidad de que una molécula, por ejemplo la A, esté a la izquierda es $1/2$. La probabilidad de que la molécula B esté también a la izquierda es un suceso independiente de la posición de la molécula A. Por ello, la probabilidad de que ambas estén simultáneamente a la izquierda es:

$$P = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{2^2}$$

ya que según se estudia en Estadística, la probabilidad de que se produzcan dos sucesos independientes es igual al producto de sus probabilidades.

Continuando el razonamiento, la probabilidad de que las cuatro moléculas estén a la izquierda es:

$$P = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{2^4} = \frac{1}{16}$$

Se puede calcular cualquier probabilidad de modo análogo. Por ejemplo, la probabilidad de que B esté a la izquierda y A, C y D estén a la derecha es otra vez:

$$P = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{2^4} = \frac{1}{16}$$

Cada uno de estos estados es un microestado del sistema. El sistema de cuatro moléculas tiene 16 microestados posibles, cada uno de ellos con la misma probabilidad.

Veamos ahora que cada macroestado del sistema puede realizarse con un número diferente de microestados. Macroscópicamente el sistema tiene cinco estados posibles, que corresponden a tener cuatro moléculas a la izquierda y ninguna a la derecha, tres a la izquierda y una a la derecha, dos en cada lado, una a la izquierda y tres a la derecha y, finalmente, las cuatro a la derecha. Al primer macroestado le corresponde un único microestado, con las cuatro moléculas a la izquierda.

El macroestado con tres moléculas a la izquierda y una a la derecha se puede realizar con 4 microestados, que corresponden a aquellos en los que a la derecha está la molécula A, o la B, o la C, o la D.

Del mismo modo, puede verse que al macroestado con dos moléculas a cada lado le corresponden 6 microestados.

Al número de microestados con que puede realizarse un macroestado se le llama *peso estadístico* del macroestado.

Lógicamente, la probabilidad total de cada macroestado es igual a la probabilidad de los microestados multiplicada por el peso estadístico del macroestado. Así, la probabilidad de tener dos moléculas a cada lado es $6/16$, mientras que la de que estén todas a la izquierda es $1/16$. Es seis veces mayor la probabilidad de tener dos moléculas a cada lado que la de tener todas a la izquierda.

Cuando el número de moléculas aumenta, el número de microestados aumenta mucho más rápidamente. Por ejemplo, en el caso de 24 moléculas, el peso estadístico de tener doce moléculas a cada lado es aproximadamente $2,7 \times 10^6$, el de tener 11 en el lado izquierdo es $2,5 \times 10^6$ y el de tener todas en el lado izquierdo es 1. La probabilidad de esta última situación es de sólo 6×10^{-8} .

Cuando el número de moléculas es del orden de magnitud del número de Avogadro, la probabilidad de que el gas se encuentre alejado del macroestado más probable es completamente despreciable.

Así, **desde el punto de vista microscópico, el estado de equilibrio del sistema es el de mayor peso estadístico**, el que corresponde a un mayor número de microestados. Cuando el sistema es alejado del equilibrio, se produce un proceso irreversible, que es la vuelta al estado de equilibrio. Así, un sistema no se aleja del equilibrio espontáneamente, ya que se encuentra en el estado más probable. La probabilidad de que se encuentre en cualquier otro estado es minúscula.

Recordemos ahora el problema de la expansión libre de un gas, ya estudiado en Termodinámica (sección 10.4). Al eliminarse o desplazarse el tabique que separa la zona con gas de la zona en vacío, el gas se encuentra súbitamente en una situación alejada del equilibrio. Entonces, el gas evoluciona hacia su configuración más probable, extendiéndose por todo el volumen accesible. Éste es un proceso irreversible, porque la probabilidad de que el gas vuelva espontáneamente a la situación inicial con todas las moléculas en el lado izquierdo es completamente despreciable. Este ejemplo ilustra el *significado microscópico de la irreversibilidad*.

En la discusión anterior se ha comprobado que un sistema evoluciona espontáneamente hacia su estado macroscópico de mayor peso estadístico. Al estudiar el segundo principio de la Termodinámica se constató que un sistema

aislado, fuera del equilibrio, tiende a evolucionar hacia el estado de equilibrio, que es justamente el de máxima entropía. Es fácil deducir que existe una relación directa entre el peso estadístico Ω de un estado macroscópico, es decir el número de sus microestados y su entropía S . Esta relación fue establecida por Boltzmann mediante la siguiente expresión:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (12.37)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

La entropía y el número de estados microscópicos de un estado macroscópico deben estar relacionados a través de la función logaritmo, ya que la entropía es una magnitud aditiva, mientras que el número de estados microscópicos (el peso estadístico) es multiplicativo. En efecto, si un sistema cuya entropía es S se considera dividido en dos subsistemas, de entropías S_1 y S_2 , para cada estado microscópico de S_1 habrá Ω_2 estados microscópicos posibles de S_2 , de donde se sigue que el número total de estados microscópicos asociados a un estado macroscópico de S será igual a $\Omega_1 \times \Omega_2$. La entropía total S será, por tanto:

$$S = k_B \ln(\Omega_1 \times \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2 \quad (12.38)$$

Mediante los métodos de la Física Estadística es posible calcular el peso estadístico de algunos sistemas físicos de interés y calcular su entropía con la fórmula anterior, pero la realización de esos cálculos queda fuera del alcance de este texto.

12.5 Procesos de transporte

En este apartado se estudian transformaciones de un sistema que surgen al alterarse su estado de equilibrio. Esta parte de la Física se denomina *Cinética física*.

Cuando se separa un sistema de su estado de equilibrio, éste tiende a volver a él. Si se trata de un sistema aislado, este proceso va acompañado de un incremento de entropía y se trata, por tanto, de un proceso irreversible. La cinética física estudia precisamente este tipo de procesos irreversibles.

La vuelta al equilibrio se produce normalmente mediante flujos de moléculas, como en el caso de la difusión, el transporte de energía o el de cargas eléctricas. Por esta razón, estos fenómenos se denominan *procesos de transporte*.

El primer ejemplo de proceso de transporte que estudiamos es el de la difusión, que es el flujo de moléculas debido únicamente al movimiento térmico

de las mismas. También consideraremos la difusión con arrastre, cuando, además del movimiento térmico, sobre las moléculas actúa una fuerza externa. La difusión es uno de los fenómenos más importantes para la vida, debido a que, en la mayor parte de los procesos que se producen en el interior de las células vivas, interviene la difusión como medio para el transporte de oxígeno y nutrientes y para el desecho de los productos residuales del metabolismo.

Posteriormente se analiza la viscosidad. El estudio de estos procesos mediante la teoría cinética permite obtener de forma natural las ecuaciones que los gobiernan. Además, ayudan a comprender qué mecanismos moleculares producen estos fenómenos.

En lo que sigue se van a estudiar situaciones en que el sistema se aparta poco del equilibrio, porque ello permite un análisis más simple. También se va a suponer que la variación de una magnitud, por ejemplo, la concentración de ciertas moléculas, se produce en una sola dirección.

Como paso previo, se definen y calculan algunas magnitudes que son necesarias para el análisis posterior.

12.5.1 Recorrido libre medio de las moléculas de un gas

En este apartado se van a definir y relacionar varias magnitudes que permiten un tratamiento simple de las propiedades de transporte de los gases. De momento, se supone que el gas está formado por moléculas iguales, es decir, por una sola especie química.

La colisión de dos moléculas de un gas es un proceso de interacción complejo que depende de la energía cinética de las moléculas y del potencial de interacción. Sin embargo, una imagen simple de choques de esferas duras conduce a conclusiones bastante correctas sobre los problemas de transporte. Se considera que se produce un “choque” entre moléculas cuando la velocidad y dirección de éstas cambia como resultado de la interacción. Este modelo requiere que se cumpla la condición de que cada molécula pase la mayor parte del tiempo sin chocar, es decir, que la distancia recorrida entre un choque y el siguiente sea grande comparada con el diámetro de la molécula. Más adelante se comprobará que esta condición se cumple sobradamente en los gases.

Si se pudiese observar una molécula determinada del gas, se vería que ésta sufre continuamente colisiones con el resto de las moléculas. Lógicamente, la distancia que recorre dicha molécula entre dos colisiones no es siempre la misma. Sin embargo, se puede definir una distancia media entre colisiones. Se podría, por ejemplo, medir las distancias que ha recorrido en cien colisiones

y calcular la media aritmética, sumándolas y dividiendo por cien. A esta distancia media se le denomina **recorrido libre medio**. La representaremos como $\langle \lambda \rangle$.

Del mismo modo, se puede definir el intervalo de **tiempo libre medio** $\langle \tau \rangle$ que transcurre para una molécula entre una colisión y la siguiente. Conocida la velocidad media de las moléculas $\langle v \rangle$ entre estas tres magnitudes se cumple la relación cinemática ordinaria:

$$\langle v \rangle = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle \tau \rangle} \quad (12.39)$$

que expresa que la velocidad es igual a la longitud recorrida por unidad de tiempo.

También conviene definir la **frecuencia media de colisión** $\langle f \rangle$ como el número medio de colisiones por unidad de tiempo. Lógicamente se trata de la magnitud inversa de $\langle \tau \rangle$, de modo que la ecuación para la velocidad media también puede expresarse como:

$$\langle v \rangle = \langle \lambda \rangle \langle f \rangle \quad (12.40)$$

Ahora veamos cómo pueden calcularse estas magnitudes. Definiremos antes la **distancia de colisión** como la distancia entre los centros de dos moléculas en el instante del choque. Si los centros de las moléculas se mueven de forma que la distancia entre sus trayectorias es menor o igual que la distancia de colisión, éstas chocan y no lo hacen en caso contrario. Puede verse en la figura 12.8 que si se supone que la molécula es una esfera dura, esta distancia coincide con el diámetro d de la molécula. El hecho de que la molécula no se comporte realmente en la colisión como una esfera dura ideal únicamente altera esta situación en que la distancia de colisión cambia ligeramente con la energía y, por tanto, con la temperatura. La distancia de colisión es más pequeña a mayores temperaturas. En la figura 12.8 también se observa que, fijándonos en la molécula A, esta distancia d permite definir un círculo de área πd^2 alrededor de ella con la siguiente propiedad: todas las moléculas que se cruzan con A y cuyos centros pasan por el interior del círculo chocan con A. Aquellas cuyo centro no pasa por el círculo no chocan. Al área de este círculo se le llama **sección eficaz de colisión** σ de la molécula y su valor es:

$$\sigma = \pi d^2 \quad (12.41)$$

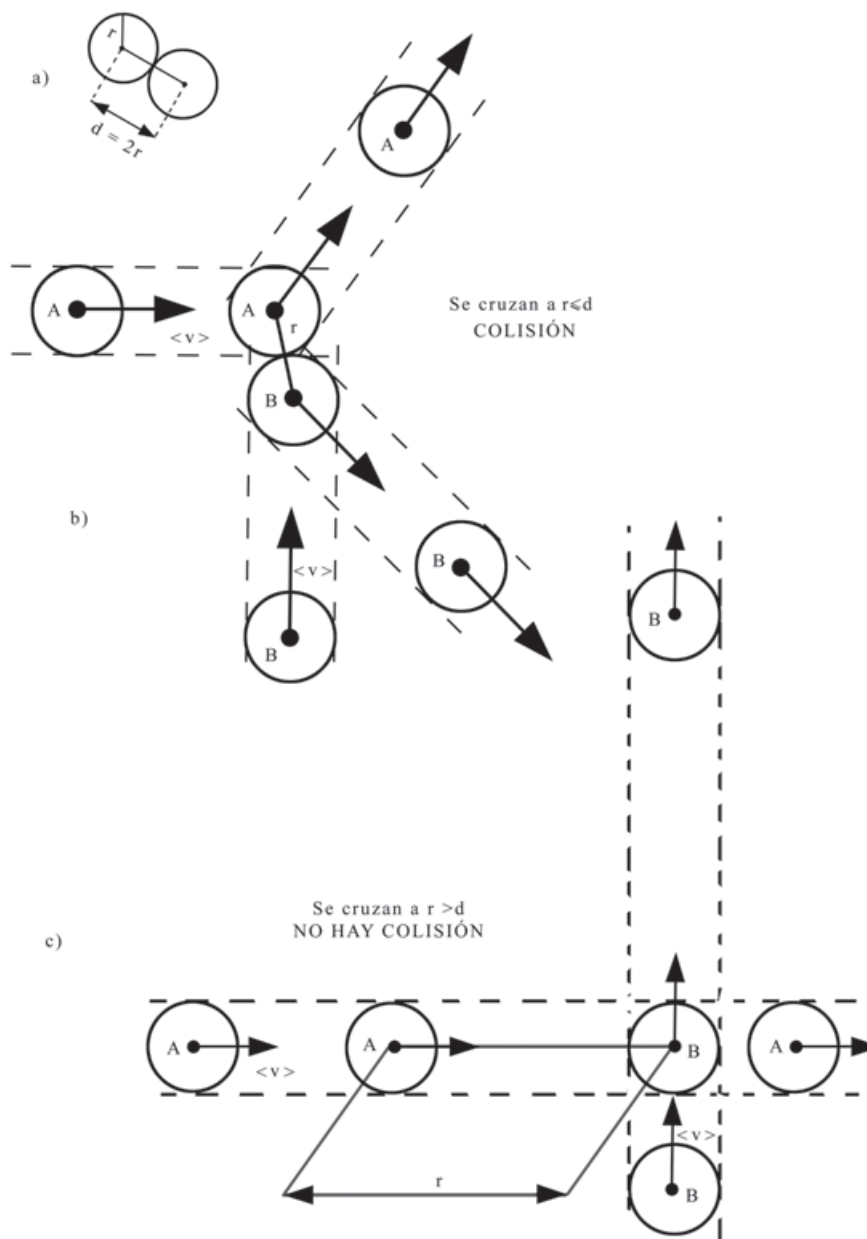


Fig. 12.8. Esquema para describir colisiones de moléculas. (a) Cuando el centro de una molécula pasa por un punto interior a la sección eficaz de otra molécula, se produce colisión. Por tanto, la sección eficaz de una molécula es un círculo que tiene de radio el diámetro de dicha molécula. (b) La molécula A se desplaza inicialmente de izquierda a derecha, y la B, inicialmente de abajo arriba. Al cruzarse a una distancia menor que su diámetro se produce la colisión y ambas cambian de trayectoria. (c) Las moléculas A y B, con trayectorias iniciales análogas a las del caso anterior, se cruzan a una distancia mayor que su diámetro y sus trayectorias no se ven alteradas.

12.5.2 Número medio de colisiones

Para calcular el número medio de colisiones se utiliza un argumento similar al que se utilizó en la sección 12.2 para calcular la presión de las moléculas de un gas sobre una superficie. Se considera un cilindro imaginario en el gas de modo que una molécula determinada choca con todas las moléculas que están dentro del cilindro y no choca con las que están fuera. Así, contando el número de moléculas que están dentro del cilindro, habremos contado el número de colisiones.

Tomaremos como valor de la velocidad de la molécula el valor medio, ya que, aunque nos estamos fijando en una de ellas, tendremos que promediar sobre todas. Entonces, el eje del mencionado cilindro coincidirá con la dirección de la velocidad $\vec{v}$ de la molécula, su base tendrá como área σ y su altura será $\langle v \rangle \Delta t$, ya que Δt es el intervalo de tiempo en el que vamos a contar los choques y, por tanto, $\langle v \rangle \Delta t$ es el espacio recorrido por la molécula en ese tiempo. En la figura 12.9 se representa un esquema del cilindro. En cada colisión, la molécula cambia de dirección, pero esto no afecta al razonamiento. Basta con considerar un cilindro quebrado, como el que se representa en dicha figura. Se comprende que la molécula choca con todas las que encuentra con su centro situado dentro del cilindro y, por tanto, el número de choques es igual al número de moléculas que se encuentran con su centro en el cilindro quebrado.

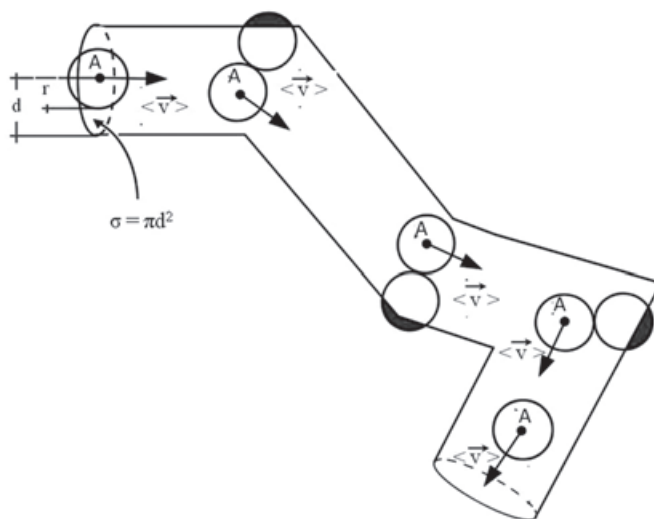


Fig. 12.9. Esquema para la deducción del valor del recorrido libre medio de una molécula de gas. La molécula A, que se desplaza con velocidad media $\langle v \rangle$, choca con las moléculas cuyo centro está situado dentro del cilindro cuya sección es igual a la sección eficaz σ . La dirección de la velocidad de la molécula define el eje del cilindro. En cada choque, la molécula A se desvía de su trayectoria anterior, dando lugar al cilindro quebrado.

El resultado que se obtiene para el recorrido libre medio, mediante un cálculo detallado, es:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}n_v\sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}p\sigma} \quad (12.42)$$

Veamos ahora la dependencia del recorrido libre medio $\langle \lambda \rangle$ con los parámetros del gas. De la última igualdad se deduce que, a temperatura constante, $\langle \lambda \rangle$ es inversamente proporcional a la presión del gas. Este resultado era de esperar: cuanto mayor es la presión del gas, mayor es la densidad y más pequeña es la distancia media entre colisiones.

También se deduce que, a presión constante, el recorrido libre medio aumenta con la temperatura. Este resultado también es lógico. Para aumentar la temperatura a presión constante hay que aumentar proporcionalmente el volumen que ocupa el gas. Por tanto, aumenta la distancia media entre las moléculas. La fórmula (12.42) indica que es proporcional a T , pero, además, al aumentar la temperatura disminuye ligeramente la sección eficaz σ , con lo que el incremento es algo mayor que lineal.

Ejemplo. El recorrido libre medio de las moléculas de oxígeno. Supongamos que el diámetro eficaz de las moléculas de oxígeno es de aproximadamente $2 \text{ \AA} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$.

A una atmósfera de presión y 300 K de temperatura:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 300}{\sqrt{2} \times 101 \times 10^3 \times \pi (2 \times 10^{-10})^2} \approx 2,1 \times 10^{-7} \text{ m} = 2.100 \text{ \AA}$$

Nótese que λ es del orden de mil veces mayor que el diámetro de las moléculas, por lo que la condición que se había establecido al principio de esta sección se cumple sobradamente: **la distancia recorrida entre dos choques es enorme comparada con el diámetro de las moléculas, por lo que se verifica que cada molécula pasa la mayor parte del tiempo sin chocar, es decir, en vuelo libre.**

El valor obtenido para λ indica también que, en condiciones normales de presión y temperatura en un recipiente de tamaño ordinario, las moléculas chocan infinidad de veces entre sí antes de chocar con una pared. Esta cuestión es importante porque los choques entre las moléculas son los que establecen y mantienen el equilibrio térmico en el gas.

Ahora es fácil saber cómo cambia el recorrido libre medio cuando cambian las condiciones de presión y temperatura. Por hablar de un ejemplo extremo, a una presión de 10^{-6} atm equivalente a 10^{-3} mmHg, $\langle \lambda \rangle$ es igual a 30 cm. En estas condiciones, fácilmente accesibles en la actualidad en un laboratorio, las moléculas van de pared a pared, en un recipiente de pocos centímetros de lado sin chocar prácticamente entre ellas. En esta situación, denominada de gas ultraenrarecido, las propiedades térmicas y de transporte en el gas son distintas de las que se estudian en este texto, que corresponden a condiciones normales de presión y temperatura.

Calculemos ahora la frecuencia media de colisiones, nuevamente en condiciones normales. En el primer ejemplo de este capítulo se había determinado que, en estas condiciones, la velocidad media de las moléculas de oxígeno es de unos 500 m/s. Por tanto, de la expresión $\langle v \rangle = \langle \lambda \rangle \langle f \rangle$, se obtiene:

$$\langle f \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle \lambda \rangle} = \frac{500}{2,1 \times 10^{-7}} = 2,4 \times 10^9 \text{ colisiones/s}$$

Es decir, que cada molécula sufre más de dos mil millones de colisiones por segundo. Más arriba, al tratar la velocidad de las reacciones químicas se ha puesto de manifiesto la importancia de tan elevado número de colisiones.

12.5.3 La difusión en los gases: ley de Fick

La difusión consiste en la mezcla espontánea de dos o más sustancias debida al movimiento térmico de sus moléculas. Este fenómeno se produce en los gases, líquidos y sólidos. La difusión se produce a partir de una situación de desequilibrio en la que la concentración de una sustancia es distinta en diferentes puntos del recipiente que lo contiene y es un proceso de retorno al equilibrio en el que la sustancia tiende a adquirir una concentración uniforme en todo el volumen que ocupa. Veremos que este proceso se realiza sin movimiento neto de materia, de modo que la nivelación de la concentración se produce únicamente por el movimiento térmico de las moléculas. En la figura 12.10 se representa un esquema de un proceso de difusión.

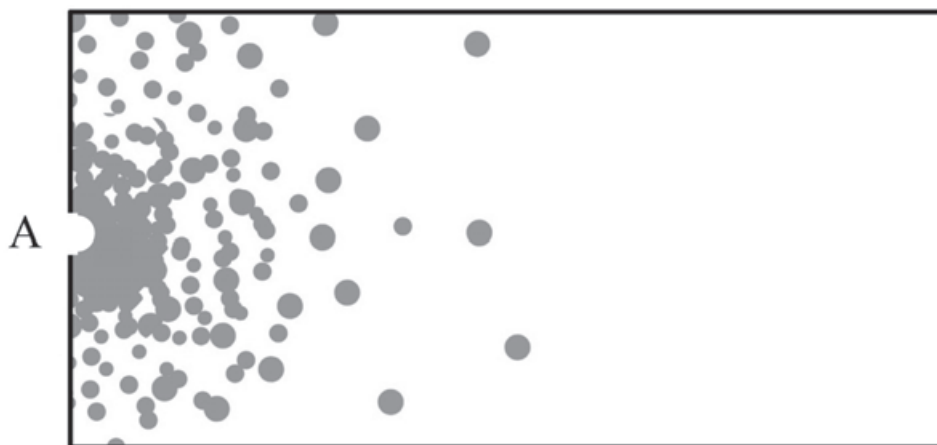


Fig. 12.10. Ejemplo de difusión de moléculas (esferas sombreadas) de una sustancia en otra. Las moléculas entran por el orificio A y se desplazan por difusión hacia los lugares donde su concentración es menor.

En ocasiones, una fuerza externa puede distorsionar la difusión, mediante fenómenos de convección. Por ejemplo, dado que el alcohol etílico es más ligero que el agua, si se vierte cuidadosamente alcohol sobre agua, de forma que en el momento inicial se parta de dos capas superpuestas, ambos líquidos se mezclan por difusión. Sin embargo, si se vierte el agua, más pesada, sobre alcohol, al caer el agua hacia el fondo, desplazando al alcohol, la difusión y la convección (estudiada en la sección 8.6.2) actúan simultáneamente.

La difusión es uno de los fenómenos físicos de mayor interés para la Biología. Por ejemplo, en una célula el movimiento de todas las sustancias que producen las reacciones químicas que la mantienen viva se produce por difusión. También la adquisición de nutrientes y la eliminación de productos de desecho tiene lugar por difusión a través de la membrana celular. La difusión, asimismo, es el fenómeno que regula la ósmosis, que se estudia en el capítulo 15.

Definición. Flujo de una magnitud. Se denomina *flujo de una magnitud* (por ejemplo, el número de moléculas) a lo largo de cierta dirección a la cantidad de esa magnitud que atraviesa una superficie perpendicular a la dirección del movimiento. Indicaremos en su momento cuándo se entiende que el flujo es por unidad de superficie o por unidad de tiempo. En los ejemplos que siguen se considera el flujo a lo largo del eje Z, considerándolo positivo cuando el transporte se produce en el sentido positivo de dicho eje y negativo en caso contrario.

En el fenómeno de la difusión interesa conocer cómo depende de la concentración de la sustancia en distintos lugares, de qué otros parámetros depende y cuál es la velocidad de nivelación de las concentraciones. Para dilucidar estas cuestiones, consideramos el modelo más simple posible. Se supone que hay dos sustancias A y B en un recipiente, con masas moleculares m y secciones eficaces de colisión σ muy parecidas en ambas. Mediante esta hipótesis se asegura que la velocidad media y el recorrido y tiempo libres medios de las moléculas son homogéneos. En estas condiciones, llamando n_{VA} y n_{VB} a las concentraciones de A y B, se tiene que la concentración total de moléculas es n_v , que permanece constante durante el proceso de difusión:

$$n_v = n_{VA} + n_{VB} \quad (12.43)$$

Este requisito asegura que no se produce un flujo neto de materia, ya que la concentración total es homogénea en el seno de la mezcla. Supondremos, de momento, que estamos considerando concentraciones molares: número de moles por unidad de volumen de la mezcla.

El recorrido libre medio de las moléculas λ es según (12.42):

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n_v}$$

Con estas hipótesis puede calcularse el flujo de moléculas y resulta:

$$J_z = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dn_{VA}}{dz} = -D \frac{dn_{VA}}{dz} \quad (12.44)$$

donde $\frac{dn_{VA}}{dz}$ es la derivada con respecto a z de la concentración de moléculas

A, es decir, la variación de concentración según el eje z .

Ésta es **la ecuación de la difusión**.

Se la denomina **primera ley de Fick**, siendo D el coeficiente de difusión. La ley de Fick indica que el flujo de partículas debido a la difusión es proporcional al gradiente de concentraciones cambiado de signo. El término gradiente expresa que el flujo es máximo en aquella dirección del espacio en que la concentración varía más rápidamente. En el modelo descrito ésta es la dirección vertical. El signo menos en la fórmula indica que la difusión se produce en el sentido de la concentración decreciente, que avanza desde las zonas de mayor concentración hacia las de menor concentración, como era de esperar. Esta ley es válida no sólo para los gases, sino también para las disoluciones líquidas y sólidas.

Observación. Unidades del coeficiente de difusión. En la expresión anterior (12.44), las unidades de flujo y del gradiente de concentraciones han de ser consistentes. Es decir, que si, por ejemplo, el flujo se mide en moles por metro cuadrado y por segundo, el gradiente de concentraciones se medirá en moles por metro. En lugar de moles, se puede utilizar otra unidad de masa, como el kilogramo, o de número de partículas, pero siempre de forma consistente en las dos magnitudes: flujo y gradiente de concentraciones.

Las dimensiones del coeficiente de difusión se obtienen a partir de la ley de Fick. Se despeja el coeficiente D y se obtiene:

$$[D] = \left[\frac{J_z}{\frac{dn_{VA}}{dz}} \right] = \frac{\text{moles} \times L^{-2} \times T^{-1}}{\frac{\text{moles} \times L^{-3}}{L}} = L^2 T^{-1}$$

Por tanto, el coeficiente tiene unidades en el sistema SI de m^2/s . En Fisiología se suelen utilizar como unidades los cm^2/s .

En cuanto al comportamiento de la otra componente B del gas, recuérdese que se cumplía que la concentración total de moléculas (12.43) en el gas es constante: $n_v = n_{VA} + n_{VB}$. Por tanto, la difusión en un sentido de la componente A va acompañada de la difusión en sentido contrario de la componente B. Esto implica que el coeficiente de difusión obtenido es también el de la sustancia B y el flujo es igual al de la sustancia A cambiado de signo.

Así pues, los procedimientos de la cinética física permiten deducir la ley de Fick y, también, permiten relacionar el coeficiente de difusión D con las propiedades del gas. Resulta que el coeficiente de difusión D es, en un gas:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$$

Lo esencial es que D es proporcional a la velocidad media $\langle v \rangle$ y al recorrido libre medio $\langle \lambda \rangle$. Ello es lógico ya que cuanto mayores son estas magnitudes, más facilidad tiene la sustancia A de avanzar hacia zonas de menor concentración.

Si ahora sustituimos la velocidad media y el recorrido libre medio por las expresiones que se han obtenido anteriormente resulta:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle = \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_v} \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \frac{k_B T}{p \sigma} \sqrt{\frac{k_B T}{6m}}$$

Nótese que el coeficiente de difusión es, a temperatura constante, inversamente proporcional a la presión. El coeficiente de difusión es, por tanto, mayor en una mezcla de gases diluida que en una mezcla a mayor presión o concentración de moléculas, es decir, de mayor densidad. De acuerdo con esta tendencia, los coeficientes de difusión en los líquidos son mucho menores que en los gases, debido a su mayor densidad.

Además, se deduce de las igualdades anteriores que, a concentración n_v constante, el coeficiente de difusión aumenta con la temperatura proporcionalmente a $T^{1/2}$, mientras que si lo que se mantiene constante es la presión, el coeficiente de difusión es proporcional a $T^{3/2}$. Recuerdese que concentración constante equivale a densidad constante. En efecto, si el número de moléculas por unidad de volumen es constante, la masa por unidad de volumen es constante.

Hasta ahora se ha supuesto que las características de las dos sustancias presentes en el gas son muy parecidas. En particular esto ocurre cuando tenemos dos isótopos de un mismo elemento, por ejemplo, del neón Ne^{20} y Ne^{22} . En este caso, la pequeña diferencia de masa atómica es lo único que distingue a las sustancias, y el coeficiente D que hemos presentado suele denominarse **coeficiente de autodifusión**.

Cuando las dos sustancias tienen características muy distintas, el proceso viene regido esencialmente por la velocidad media de las moléculas más rápidas y por la mayor de las dos secciones eficaces, ya que en ambos casos se facilita la difusión de partículas. El cálculo se complica sustancialmente, pero el resultado es análogo, donde en la fórmula anterior se sustituye la velocidad media por la más alta, y la sección eficaz por la mayor, de entre ambas sustancias.

En la tabla siguiente se dan los coeficientes de difusión de algunas sustancias.

Tabla 12.2. Coeficiente de difusión de algunas sustancias a presión atmosférica y 293 K		
Sustancia	Disolvente	Coeficiente de difusión D (cm)
Hidrógeno (H ₂)	Aire	0,64
Anhídrido carbónico (CO ₂)	Aire	0,14
Oxígeno (O ₂)	Autodifusión	0,18
Vapor de agua (H ₂ O)	Aire	0,23
Oxígeno (O ₂)	Agua	$1,0 \times 10^{-5}$
Glucosa (C ₂ H ₁₂ O ₆)	Agua	$0,67 \times 10^{-5}$
Hemoglobina	Agua	$6,9 \times 10^{-7}$
ADN	Agua	$1,3 \times 10^{-8}$
Cloruro sódico (NaCl)	Agua	$1,1 \times 10^{-5}$
Oro	Plomo	$4,0 \times 10^{-10}$
Oro (a 600 K)	Plomo	$1,0 \times 10^{-5}$
Dada la similitud en masa molecular y sección eficaz del oxígeno y el nitrógeno, la difusión de oxígeno en aire puede considerarse autodifusión.		

Adolf Fick (1829-1901) fue un fisiólogo alemán que estudió los errores visuales del astigmatismo e investigó sobre la excitación eléctrica de los nervios, además de descubrir la ley que lleva su nombre.

Tiempo de igualación

Al comienzo del estudio de la difusión se indicó que uno de los parámetros de más interés en este fenómeno es el tiempo que debe transcurrir para que se complete el proceso de igualación de las concentraciones.

Si la concentración de una solución es distinta inicialmente en lugares diferentes de la misma, al cabo de cierto tiempo la concentración se iguala gracias a la difusión. No resulta fácil calcular el valor exacto de este tiempo característico, pero el análisis dimensional permite estudiar su orden de magnitud, según los procedimientos descritos en el capítulo 6.

Supongamos que el tiempo de igualación Δt_i depende del coeficiente de difusión D , de la longitud característica del recipiente L y de la concentración n_{VA} .

Las dimensiones de L , D , y n_{VA} son, respectivamente, $[L]$, $[L^2T^{-1}]$ y $[NL^{-3}]$. Para obtener la magnitud Δt_i con dimensiones de tiempo $[T]$, habrá que realizar la siguiente operación:

$$\Delta t_i \propto L^a D^b n_{VA}^c$$

$$[T] = [L]^a [L^2 T^{-1}]^b [NL^{-3}]^c$$

los exponentes han de verificar:

$$[L]: a + 2b - 3c = 0$$

$$[T]: -b = 1$$

$$[N]: c = 0$$

cuya solución es:

$$a = 2$$

$$b = -1$$

$$c = 0$$

De modo que el tiempo de igualación es proporcional a la magnitud:

$$\Delta t_i \propto \frac{L^2}{D} \quad (12.45)$$

Mediante el cálculo anterior se ha comprobado también que Δt_i no depende de los valores de las concentraciones. En efecto, si éstas se multiplican por cierto factor, la velocidad de difusión cambia en este mismo factor y el tiempo de igualación será el mismo. Nótese que en la expresión (12.45) el tiempo no es proporcional a la longitud característica, sino a su cuadrado. Por tanto, no se puede hablar con propiedad de una velocidad media de difusión, ya que ésta depende drásticamente de la distancia. En el siguiente ejemplo se ilustra esta cuestión.

En la expresión anterior se puede despejar la distancia L característica de la igualación de concentraciones en el intervalo de tiempo Δt_i :

$$L \propto \sqrt{D \Delta t_i} \quad (12.46)$$

Más adelante se verá que esta expresión es útil, por ejemplo, para analizar el movimiento de las bacterias.

El tiempo de igualación puede calcularse exactamente mediante métodos estadísticos, considerando la difusión como un problema de camino aleatorio. El resultado que se obtiene es dimensionalmente igual, como cabía esperar, pero con un factor numérico de $1/6$:

$$L = \frac{1}{6} \sqrt{D\Delta t_i} \quad (12.47)$$

Ejemplo. Disolución del gas oxígeno en agua, sangre y otros fluidos fisiológicos. El coeficiente D vale (tabla 12.2) $1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. El tiempo de difusión en una longitud de 1 cm resulta:

$$\Delta t_i \approx \frac{1}{6} \frac{1 \text{ cm}^2}{1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}} = \frac{10^5 \text{ s}}{6} \approx 0,2 \text{ días} \approx 5 \text{ horas}$$

La primera conclusión es que, para estas distancias o mayores, la difusión es muy lenta. Afortunadamente, para los animales y plantas acuáticos, que necesitan el oxígeno y nitrógeno disueltos en el agua, la disolución de estos gases se ve facilitada por el movimiento del agua en la superficie y por las corrientes marinas.

En lo que se refiere al citoplasma celular, suponiendo una longitud característica de 10^{-2} cm , de un cálculo análogo se obtiene un tiempo de difusión de $\approx 1,7 \text{ s}$.

Puede también calcularse el tiempo característico de difusión del oxígeno en el océano desde la superficie hasta una profundidad de, por ejemplo, 5.000 m. El resultado es de unos 130 millones de años. Un tiempo muy largo, en la escala humana, pero no excesivo en la escala de tiempos geológicos.

El diámetro de los capilares sanguíneos en los alveolos pulmonares es de unas $10 \mu\text{m}$. El correspondiente tiempo de difusión es:

$$\Delta t_i \approx \frac{1}{6} \frac{(10 \times 10^{-4})^2}{1,0 \times 10^{-5}} \approx 0,02 \text{ s}$$

La velocidad de la sangre en estos capilares es muy baja, de aproximadamente $0,1 \text{ cm/s}$. Mediante el siguiente cálculo, comprobamos que con una longitud del capilar de:

$$l = v\Delta t_i = 0,1 \times 0,02 = 0,002 \text{ cm} = 20 \mu\text{m}$$

es suficiente para que toda la sangre que pasa por el capilar se sature de oxígeno por difusión.

Ejemplo. Difusión de una proteína en agua. En la tabla 12.2 figura que el coeficiente de difusión de la hemoglobina en agua es $6,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, unas treinta veces inferior al del oxígeno. Calculemos la distancia de difusión que corresponde a un tiempo característico de 1 s:

$$L \approx \sqrt{6D\Delta t_i} = \sqrt{6 \times 6,9 \times 10^{-7} \times 1} \approx 20 \mu\text{m}$$

Suponiendo que una célula deba renovar sus proteínas cada segundo o transportarlas de un lugar a otro del citoplasma en el mismo tiempo, en las células con un radio igual o menor a unas veinte micras, dicho transporte puede realizarse por difusión. Éste es precisamente el tamaño característico de algunas células vivas.

En la figura 12.11 se representa gráficamente el logaritmo de la longitud característica de difusión frente al logaritmo del tiempo de difusión.

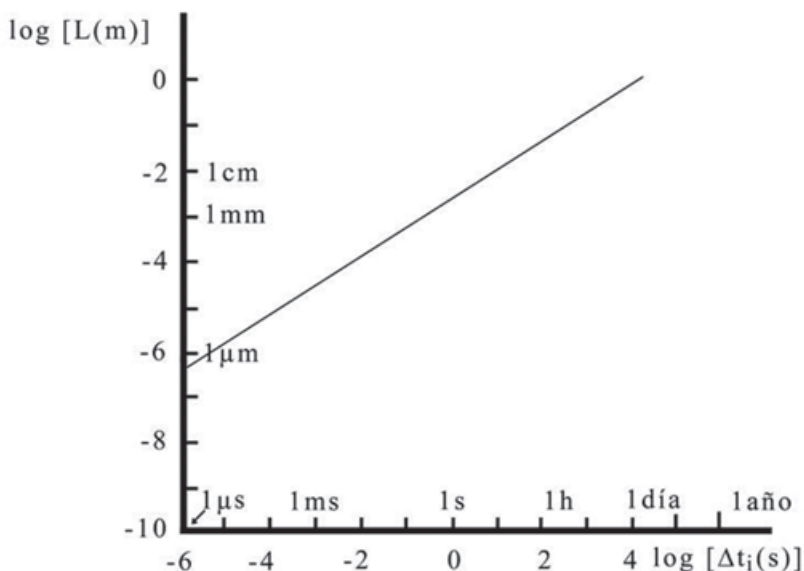


Fig. 12.11. Distancia característica de difusión L en función del tiempo de igualación de las concentraciones Δt_i , para partículas con un coeficiente de difusión $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ambas escalas son logarítmicas y la pendiente es $m = \frac{1}{2}$. Nótese el rápido incremento del tiempo de igualación al aumentar la distancia.

12.5.4 La difusión con arrastre

Supongamos que sobre una de las especies químicas de la mezcla que se ha analizado anteriormente actúa una fuerza constante. Véase la figura 12.12. Esta fuerza puede ser la gravitatoria o la de una máquina centrífuga. También puede ser un campo eléctrico actuando sobre iones o moléculas cargadas.

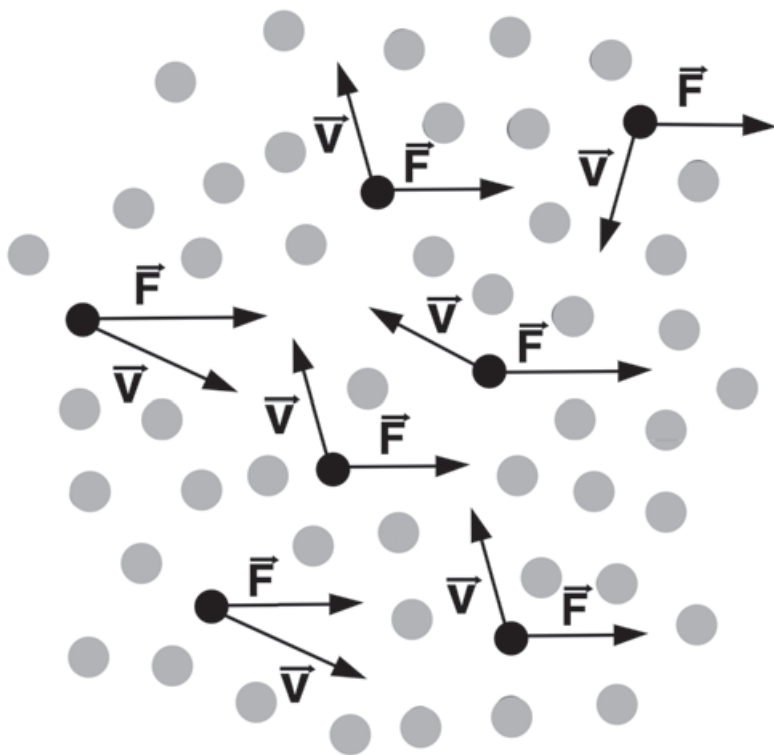


Fig. 12.12. Esquema del proceso de difusión con arrastre. En una mezcla de moléculas de dos sustancias, las de una de ellas (negras en la figura) están sometidas a una fuerza $\vec{F}$ constante, mientras que las de la otra sustancia no lo están. Para progresar en la dirección y sentido de la fuerza, las moléculas negras han de compensar el efecto de sus colisiones con las grises. Sus velocidades medias $\langle v \rangle$ después de cada colisión son iguales a las del resto de las moléculas, pero son aceleradas en la dirección de $\vec{F}$ durante el intervalo temporal entre dos colisiones. En la figura se representan únicamente los vectores velocidad de las moléculas negras después de cada colisión.

También puede ser, como en el caso de una bacteria, que se discute en la sección 14.3, el propio impulso de la bacteria que intenta desplazarse en cierta dirección, respondiendo a un estímulo.

En lo que sigue supondremos inicialmente que se trata de iones impulsados por un campo eléctrico, para facilitar la terminología. Si los iones se encontraran aislados, una fuerza constante les imprimiría una aceleración constante y, por tanto, una velocidad en aumento continuo en la dirección de la fuerza. Sin embargo, como los iones sufren colisiones continuas con las otras moléculas del gas que no están afectadas por dicha fuerza, la situación es muy distinta. Los iones se mueven aceleradamente durante el recorrido entre dos colisiones, pero en cada colisión pierden velocidad. Experimentalmente

se comprueba que los iones adquieren una velocidad constante, denominada velocidad de arrastre v_a . Al cociente de v_a y el módulo de la fuerza F , se le denomina **movilidad** K , de la partícula sobre la que actúa la fuerza, en este caso del ion:

$$v_a = KF \quad (12.48)$$

El flujo de partículas J , en la misma dirección de la fuerza, será en esta situación igual a la concentración n_v de los iones multiplicada por la velocidad de arrastre v_a :

$$J = n_v v_a = n_v KF \quad (12.49)$$

Por la misma razón que en el problema de la difusión sin arrastre, en este caso no puede haber un flujo neto de materia, ya que el progreso de los iones en una dirección se produce únicamente a través de las colisiones moleculares, sin que se establezca una corriente de moléculas macroscópica. Por tanto, cuando se alcanza el estado estacionario, el flujo en una dirección debido a la fuerza F debe estar compensado por el flujo en la dirección contraria, debido a la difusión. El resultado que se obtiene es:

$$D = k_B TK \quad (12.50)$$

Esta importante relación entre el coeficiente de difusión con arrastre y la movilidad K se denomina **ecuación de Einstein** y se cumple no sólo en los gases, sino también para cualquier partícula disuelta o en suspensión en un líquido.

***Ejemplo. Tamaño de la hemoglobina.** La ecuación de Einstein permite, por ejemplo, abordar el problema de una partícula de forma esférica que se desplaza en un fluido viscoso por la acción de la fuerza gravitatoria. Cuando el rozamiento es proporcional a la velocidad, la relación entre la fuerza de arrastre F_a y la velocidad v viene dada por la fórmula de Stokes (14.20):*

$$F_a = 6\pi\eta Rv$$

donde η es el coeficiente de viscosidad del fluido y R el radio de la esfera, por lo que la movilidad (12.48) es igual a:

$$K = \frac{v}{F_a} = \frac{1}{6\pi\eta R}$$

Puede estimarse mediante este procedimiento el tamaño de una macromolécula. Así, la ecuación de Einstein se puede expresar en la forma:

$$D = k_B T K = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

y sabiendo que el coeficiente de difusión D de la hemoglobina en agua es igual a $6,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} = 6,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (tabla 12.2) y que el valor del coeficiente de viscosidad del agua a 20°C es (tabla 14.1) $1,005 \times 10^{-3} \text{ PI}$ (Poiseuille), despejando el radio R de la hemoglobina, se obtiene:

$$R = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 293}{6\pi \times 1,005 \times 10^{-3} \times 6,9 \times 10^{-11}} = 3,09 \times 10^{-9} \text{ m} \approx 31 \text{ \AA}$$

12.5.5 La viscosidad en los gases

Viscosidad es el nombre que recibe el rozamiento en los gases y los líquidos. Todos tenemos una idea intuitiva del efecto de la viscosidad en un líquido. La viscosidad de la miel es mayor que la del agua y, por tanto, una bolita de metal cae mucho más despacio hacia el fondo en un recipiente con miel que en uno con agua. Sin embargo, en los gases la viscosidad también es importante. Cuando un automóvil circula a alta velocidad, buena parte de la potencia del motor se utiliza para vencer la resistencia viscosa del aire. La velocidad límite de un móvil en el aire, estudiada en el capítulo 3, también se debe a la viscosidad del aire.

La viscosidad no sólo actúa sobre un sólido que se desplaza a través del fluido, sino que también actúa entre las distintas partes de un fluido que se mueven unas con respecto a otras. Las capas de fluido que se mueven más despacio ejercen una fuerza que tiende a frenar a las capas que se mueven más rápidas. De acuerdo con la tercera ley de Newton, las capas rápidas también ejercen una fuerza igual y de sentido contrario sobre las capas más lentas, tendiendo a acelerarlas. La viscosidad es una magnitud relevante para un gas cuando las velocidades medias de sus moléculas son distintas en distintos lugares, es decir, cuando el gas no está en equilibrio. De hecho, la viscosidad es la magnitud que caracteriza de forma macroscópica el mecanismo por el que se restablece el equilibrio en el gas, igualando las velocidades medias de las moléculas. Este restablecimiento tiene lugar a nivel microscópico, como sabemos, a través de colisiones entre las moléculas y, más concretamente, mediante el intercambio de momento mv en cada colisión.

La teoría cinética permite deducir la fórmula general de la viscosidad en los gases. Se obtiene la expresión:

$$\eta = \frac{1}{3} n_v \langle v \rangle \langle \lambda \rangle m \quad (12.51)$$

siendo n_v el número de moléculas por unidad de volumen. Sustituyendo $\langle v \rangle$ y $\langle \lambda \rangle$ por sus valores (12.12) y (12.42) obtenidos más arriba resulta:

$$\eta = \frac{1}{3} n_v \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \frac{1}{\sqrt{2} n_v \sigma} m = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{mk_B T}{6}} \quad (12.52)$$

La primera conclusión, muy sorprendente, que puede obtenerse de la expresión anterior es que η no depende de la presión del gas. La fuerza viscosa entre las dos placas es la misma a una presión de 10^{-3} atm que a 1 atm. Este hecho se comprende porque a mayor presión, aumenta el número de moléculas capaces de intercambiar cantidad de movimiento en las colisiones, pero, al mismo tiempo, el aumento de presión produce una disminución proporcional del recorrido libre medio $\langle \lambda \rangle$. Estos dos efectos se compensan mutuamente y el resultado neto es que la presión no afecta al coeficiente η de viscosidad.

En segundo lugar, la expresión anterior indica que la viscosidad de un gas aumenta con la temperatura. Resulta que el coeficiente de viscosidad es proporcional a la velocidad media de las moléculas y, por tanto, a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta. Este hecho es notable y parece contradecir nuestra intuición, que está más asociada al comportamiento de los líquidos. En éstos ocurre lo contrario: la miel o la glicerina se hacen menos viscosas al elevar la temperatura. Ello se debe a que en los líquidos las moléculas están a muy poca distancia y el intercambio de cantidad de movimiento no se produce por las colisiones, sino por la fuerza directa entre moléculas adyacentes. Al aumentar la temperatura del líquido, la distancia media entre las moléculas aumenta y la fuerza disminuye.

Las unidades del coeficiente de viscosidad y una discusión complementaria se dan en el capítulo 14, en relación con la viscosidad de los líquidos. Puede consultarse, por tanto, la tabla 14.1 para obtener una idea de los valores de η de diversas sustancias.

12.6 Ejercicios propuestos

Ejercicio 12.1 *Un avión de pasajeros vuela a 8.300 m de altura. Para que los viajeros no tengan que usar caretas de oxígeno, un compresor mantiene en la cabina una presión constante igual a la que habría a 2.700 m de altura. Hallar la diferencia que hay entre la presión dentro de la cabina y fuera de ella. Considérese que la temperatura media del aire exterior es igual a 0 °C y que el peso molecular medio del aire es 29 g/mol.*

Sol.: $\Delta p = 0,36 \text{ atm}$

Ejercicio 12.2 En un recipiente hay 8 g de oxígeno a la temperatura de 1.600 K. ¿Qué número de moléculas de oxígeno tiene una energía cinética del movimiento de traslación mayor que $E_{\text{cin}} = 6,65 \times 10^{20} \text{ J}$?

Sol.: $N = 1,8 \times 10^{22}$ moléculas

Ejercicio 12.3 Hallar el recorrido libre medio de las moléculas de anhídrido carbónico a la temperatura de 100 °C y a una presión de 0,1 mmHg. Tómese el diámetro de las moléculas de anhídrido carbónico igual a $3,2 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Sol.: $\langle \lambda \rangle = 8,5 \times 10^{-4} \text{ m} = 0,85 \text{ mm}$

Ejercicio 12.4 A cierta presión determinada y a una temperatura de 0 °C el recorrido libre medio de las moléculas de oxígeno es igual a $9,5 \times 10^{-8} \text{ m}$. ¿Cuál será el número medio de choques por segundo entre las moléculas del oxígeno si del recipiente se extrae la cantidad necesaria para que la presión en su interior quede reducida a un 1 % de la presión inicial? La temperatura permanece constante a lo largo del proceso.

Sol.: $f = 4,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

Ejercicio 12.5 Un equipo situado en un satélite artificial ha medido que, a 300 km de altura sobre la superficie de la Tierra, en un cm^3 de atmósfera hay mil millones de moléculas de gas. Suponiendo que el diámetro medio de las moléculas es $2 \times 10^{-10} \text{ m}$, ¿cuál es el recorrido libre medio de las moléculas a esta altura?

Sol.: $\langle \lambda \rangle = 5,6 \text{ km}$

Ejercicio 12.6 En un recipiente hay anhídrido carbónico (CO_2) cuya densidad es $\rho = 1,7 \text{ kg} / \text{m}^3$ y el recorrido libre medio de sus moléculas, en estas condiciones, es $\langle \lambda \rangle = 7,9 \times 10^{-6} \text{ cm}$. Calcular el diámetro de las moléculas de anhídrido carbónico.

Sol.: $d = 3,5 \times 10^{-10} \text{ m}$

Ejercicio 12.7 De un recipiente se ha extraído aire hasta que la presión residual es 10^{-6} mmHg . a) ¿Cuál es la densidad del aire que queda en el recipiente? b) ¿Cuántas moléculas hay en 1 cm^3 ? c) ¿Cuál es el recorrido libre medio de dichas moléculas? Suponer que el diámetro de las moléculas de aire es $3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ y que el peso molecular es 29 g/mol. La temperatura del aire es 17 °C.

Sol.: a) $\rho = 1,6 \times 10^{-9} \text{ kg/m}^3$ b) $N = 3,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ c) $\langle \lambda \rangle = 76 \text{ m}$

Ejercicio 12.8 En uno de sus experimentos halló Perrin que, cuando la distancia entre dos capas es de $100\ \mu\text{m}$, la cantidad de partículas de guta-gamba suspendida en una capa era el doble que en la otra. La temperatura de la emulsión era $20\ ^\circ\text{C}$, las partículas tenían un diámetro de $0,3 \times 10^{-4}\ \text{cm}$ y se encontraban en suspensión en un líquido cuya densidad era $0,2\ \text{g/cm}^3$ menor que la de las partículas. ¿Qué valor dedujo para el número de Avogadro?

Sol.: $N_A = 6,1 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

Ejercicio 12.9 Los coeficientes de difusión y de viscosidad del hidrógeno en ciertas condiciones son, respectivamente, $D = 1,42\ \text{cm}^2/\text{s}$ y $\eta = 8,5 \times 10^{-6}\ \text{N s/m}^2$. ¿Cuántas moléculas de hidrógeno hay en un recipiente de $1\ \text{m}^3$ de volumen?

Sol.: $N = 1,8 \times 10^{25}$

Ejercicio 12.10 Se tiene anhídrido carbónico y nitrógeno a temperaturas y presiones iguales. Hallar para estos gases las relaciones entre: a) los coeficientes de difusión y b) los coeficientes de viscosidad. Suponer que los diámetros de ambas moléculas son iguales.

Sol.: a) $\frac{D_1}{D_2} = 0,8$ b) $\frac{\eta_1}{\eta_2} = 1,25$

Ejercicio 12.11. Hallar el diámetro de las moléculas de oxígeno, sabiendo que el coeficiente de viscosidad de este gas a $0\ ^\circ\text{C}$ es $\eta = 18,8 \times 10^{-6}\ \text{N s/m}^2$.

Sol.: $D = 3 \times 10^{-10}\ \text{m}$

12.7 Referencias

Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. Oxford Univ. Press, 2000

Berg, H.C. *Random Walks in Biology*. Princeton Univ. Press, 1983

Landau, L.D. *Curso de Física General*. Mir, 1984

Landau, L.D. *Física estadística*. Reverté. 1988

Reif, F. *Fundamentos de Física estadística y térmica*. Eds. del Castillo, 1968

Savéliev, I.V. *Curso de Física General*. Mir, 1989

Zemansky, M.W. y Dittman, R.H. *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, 1981

Volkenshtein, M.V. *Biophysics*. Mir, 1983

Volkenshtein, V.S. *Problemas de Física General*. Mir, 1976.

Capítulo 13. Fluidos ideales: la flotación

Es útil dividir las sustancias en sólidos y fluidos para el estudio de sus propiedades mecánicas. Los sólidos mantienen su forma a lo largo del tiempo, mientras que un fluido puede cambiar de forma adaptándose a la del recipiente que lo contiene. Los fluidos son los líquidos y los gases.

Los líquidos se distinguen de los gases porque, en reposo, ocupan las partes más bajas de un recipiente debido al campo gravitatorio. En cambio, los gases ocupan todo el volumen de un recipiente cerrado o se difunden a la atmósfera en un recipiente abierto. Esta propiedad de los gases se debe, desde el punto de vista microscópico, a que el movimiento térmico de las moléculas que los constituyen prevalece sobre su atracción mutua. Macroscópicamente significa que la densidad de los gases es mucho más reducida que la de los líquidos y ocupan completamente el recipiente que los contiene.

La atmósfera terrestre, que es el gas con el que estamos más familiarizados, no está contenida dentro de las paredes de un recipiente, sino que cubre la esfera terrestre y está confinada por la fuerza gravitatoria de la Tierra. Si no existiese la fuerza gravitatoria, tanto la atmósfera como el agua de los océanos se irían al espacio exterior. En realidad, la diferencia entre líquidos y gases puede llegar a ser en ciertas condiciones muy tenue. Esa diferencia puede comprenderse mejor con el estudio que hemos realizado anteriormente (sección 11.3) de la transición de fase líquido-vapor.

El conocimiento de las propiedades de los fluidos es esencial para la Biología. La base de la vida es la célula, que está constituida en su mayor parte por agua. En cada célula tienen lugar continuamente un gran número de reacciones químicas en medio acuoso. El origen de la vida y los primeros estadios de la evolución hacia seres más complejos tuvieron lugar en medio acuoso. Los animales y plantas más complejos han desarrollado sistemas de funcionamiento basados en la circulación de gases, como la respiración aérea, y de líquidos, como la circulación sanguínea y de la savia. Muchas de las

características de estos sistemas pueden comprenderse estudiando las de los fluidos.

En primer lugar, consideraremos los fluidos ideales. Por definición, son los fluidos no viscosos, es decir, en los que se considera irrelevante el rozamiento entre unas capas de líquido y otras. Esta propiedad la cumplen razonablemente bien los gases diluidos, cuya viscosidad es muy pequeña. En cambio, en el caso de los líquidos, la viscosidad ha de tenerse en cuenta para muchos problemas dinámicos.

Consideramos primero la situación de **un líquido en reposo**, que **se comporta siempre como un fluido ideal** a todos los efectos, al no existir movimiento relativo de unas capas de fluido respecto de otras, por lo que la viscosidad no actúa. Posteriormente se estudian las leyes que rigen el movimiento o flujo de fluidos ideales por tubos o conducciones.

El capítulo 14 está dedicado al estudio de las propiedades básicas del flujo de fluidos viscosos, con especial atención a la circulación sanguínea en los mamíferos y al vuelo de los animales. En el capítulo 15 se examinan, finalmente, algunas propiedades de las disoluciones de una sustancia, líquida o gaseosa, en un líquido, así como las características de la superficie de un líquido en contacto con sólidos o gases.

Los fluidos son medios continuos y deformables. Por ello, para su estudio se utilizan con frecuencia magnitudes físicas macroscópicas que afectan a muchas partículas, como la presión, la densidad y la viscosidad. Lógicamente, también tienen relevancia las magnitudes mecánicas de fuerza y masa.

13.1 Fluidos en reposo

13.1.1 Propiedades básicas

La presión en un gas y sus unidades se han definido en la sección 8.3. Todo ello es válido para la presión en un fluido.

Un fluido en reposo tiene la propiedad de que la fuerza debida a la presión, que ejerce sobre una pared, sólo tiene componente en la dirección normal a la pared (figura 13.1). Si el fluido ejerciese una fuerza tangencial sobre dicha pared, se desplazaría paralelamente a ella. Dada la hipótesis de que el fluido está en reposo, la fuerza sobre la pared ha de ser normal a ésta. Cuando se considera una pared imaginaria que separa dos partes del fluido, esta propiedad también se cumple.

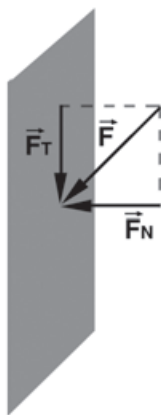


Fig. 13.1. Fuerza $\vec{F}$ que ejerce un fluido sobre la pared que lo contiene. Puede descomponerse en una componente normal a la pared $\vec{F}_N$ y en una componente tangencial $\vec{F}_T$. En un fluido en reposo la componente tangencial $\vec{F}_T$ es igual a cero.

Es fácil deducir que, en estas condiciones, la presión es la misma en todos los puntos situados en el fluido. En la figura 13.2 se representa un recipiente que contiene un fluido, en cuyo interior se ha dibujado un cilindro de paredes imaginarias lleno del mismo fluido.

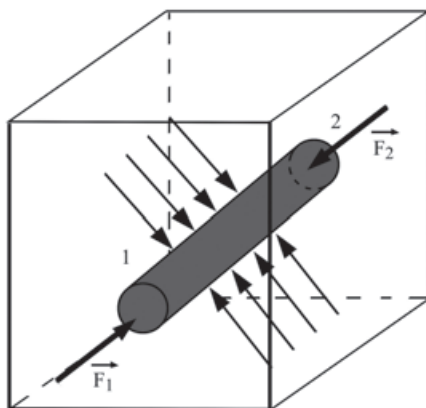


Fig. 13.2. Principio de Pascal: la presión en cualquier punto en el seno de un fluido es la misma. En el interior de un cubo lleno de fluido se representa un cilindro imaginario con una orientación arbitraria. El equilibrio estático del cilindro requiere que $\vec{F}_1$ y $\vec{F}_2$ sean fuerzas iguales y opuestas, por lo que las presiones en los puntos 1 y 2 han de ser iguales. No se considera aquí el efecto de la fuerza gravitatoria.

De acuerdo con la propiedad anterior, las fuerzas que mantienen en equilibrio al cilindro son todas normales a sus paredes laterales y a sus superficies extremas, base y techo. Fijándonos en estas dos últimas fuerzas, $\vec{F}_1$ y $\vec{F}_2$, se observa que para que no haya desplazamiento del cilindro en la dirección de su eje de revolución, dichas fuerzas han de ser iguales en módulo y dirección,

pero de sentido opuesto. Dado que las superficies extremas del cilindro tienen la misma área S y el módulo de la fuerza es igual a la presión multiplicada por la superficie, las presiones p_1 y p_2 han de ser iguales.

El cilindro se puede construir igualmente entre dos puntos cualesquiera en el seno del fluido. Por tanto, el mismo razonamiento demuestra que la presión p es la misma en cualquier punto del fluido. El pensador y científico francés Blaise Pascal (1623-1662) enunció este principio del siguiente modo: **la presión aplicada a un líquido encerrado en un recipiente se transmite por igual a todos los puntos del fluido y a las propias paredes del mismo.** Subrayemos que, de momento, no se tiene en cuenta el efecto gravitatorio.

13.1.2 La prensa de Pascal

En la figura 13.3 se representa un esquema de una prensa basada en el principio de Pascal.

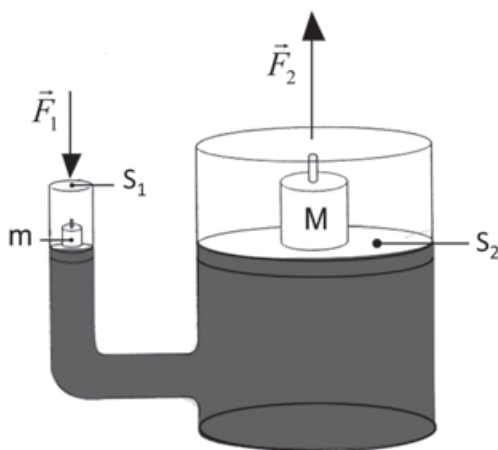


Fig. 13.3. Prensa de Pascal. La fuerza $\vec{F}_1$ aplicada sobre el cilindro estrecho da lugar a una fuerza $\vec{F}_2$ mayor, que ejerce el émbolo del cilindro ancho contra la masa M .

Este dispositivo es una especie de palanca hidráulica que sirve para levantar pesos considerables mediante fuerzas más pequeñas. Está constituida por dos cilindros de distinta sección unidos por un tubo y todo ello lleno de un fluido. Los cilindros están cerrados con discos o émbolos apoyados en el fluido. Supongamos que sobre los discos actúan las fuerzas verticales de módulos F_1 y F_2 . De acuerdo con el principio de Pascal, la presión del fluido p sobre la superficie S_1 es igual a la presión sobre la superficie S_2 . Por tanto, los módulos de las fuerzas externas que actúan sobre los discos cumplen las relaciones:

$$F_1 = p \times S_1 \qquad F_2 = p \times S_2$$

De donde, despejando F_2 entre ambas ecuaciones, se obtiene:

$$F_2 = F_1 \frac{S_2}{S_1} \quad (13.1)$$

Veamos la importancia práctica de la prensa de Pascal con un ejemplo.

Ejemplo. Consideremos una prensa hidráulica en la que el cilindro estrecho tiene un diámetro de 1 cm y el cilindro ancho un diámetro de 10 cm. ¿Cuál es la relación entre las fuerzas F_1 y F_2 ?

$$F_2 = F_1 \frac{\pi \times 5^2}{\pi \times 0,5^2} = 100 F_1$$

La fuerza sobre el disco ancho es cien veces mayor que sobre el disco estrecho. Nótese que la prensa hidráulica puede tener una gran eficacia para levantar pesos. De hecho, este ingenio sigue siendo hoy en día la base de muchas aplicaciones industriales, como, por ejemplo, las máquinas que levantan un automóvil en un taller.

Puede sorprender que este dispositivo multiplique la fuerza de esta manera. Sin embargo, si se analiza el problema desde el punto de vista de la energía, se obtiene que para un desplazamiento d del disco pequeño, el desplazamiento del disco grande es cien veces más pequeño. Ello es debido a que el volumen del líquido se conserva, por lo que se requiere que salga mucho líquido del cilindro pequeño para que cambie apreciablemente el volumen del cilindro grande. El resultado es que el trabajo efectuado por las dos fuerzas F_1 y F_2 es el mismo.

Nótese que la prensa de Pascal es el equivalente hidráulico de la palanca mecánica.

13.1.3 El efecto de la gravedad sobre la presión del fluido

En la discusión anterior no hemos tenido en cuenta que, en las condiciones habituales en la superficie de la Tierra, los fluidos se encuentran sometidos a la acción del campo gravitatorio terrestre. El efecto principal de la gravedad es que en el fluido la presión ya no es la misma en todos los puntos, sino que depende de la altura, debido al peso de unas partes del fluido sobre las que están debajo. Para verlo, estudiemos el equilibrio del cubo de lado L de fluido de la figura 13.4.

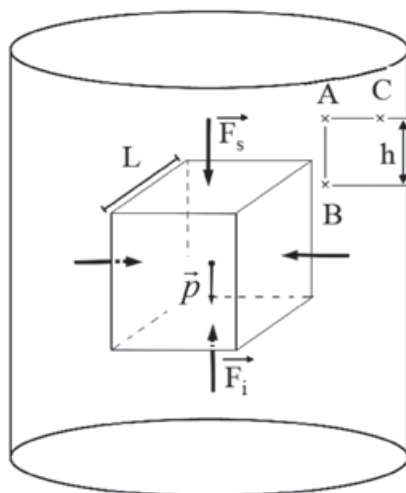


Fig. 13.4. Esquema empleado para la obtención de la variación de la presión en un fluido en función de la altura. Se representa un cubo imaginario en el seno de un fluido en reposo, con las fuerzas que actúan sobre él. Arriba a la derecha: los puntos A y C están a la misma altura y están sometidos, por tanto, a la misma presión. Se sigue que la diferencia de presión entre los puntos B y C sólo depende de la diferencia de alturas h que hay entre ellos, aunque no estén sobre la misma vertical.

Igual que en el caso anterior, se trata de un cubo de paredes imaginarias, que podemos situar en cualquier lugar del fluido, cuya densidad es ρ . Ahora, las fuerzas que actúan sobre él son las debidas a la presión, que actúan sobre sus seis caras, más el peso del fluido, debido al campo gravitatorio, que sólo actúa en la dirección vertical.

En particular, las fuerzas sobre las caras laterales del cubo se anulan dos a dos, cumpliendo el requisito de que el cubo esté en equilibrio y no sufra un desplazamiento lateral. *Esto implica que la presión en dos puntos que están a la misma altura es igual.*

Para las fuerzas que actúan en la dirección vertical, la condición de equilibrio implica, igualmente:

$$\sum \vec{F} = 0$$

Las fuerzas que actúan en dicha dirección verifican, por tanto, en módulo:

$$F_i - F_s - P = 0 \quad (13.2)$$

donde F_i es la fuerza sobre la cara inferior del cubo, F_s la fuerza sobre la cara superior y P el peso. Las fuerzas debidas a la presión se pueden expresar como:

$$F = p \times S = p \times L^2$$

siendo p la presión y S el área de una cara del cubo. El peso del cubo de fluido es

$$P = M \times g = V \times \rho \times g = L^3 \times \rho \times g$$

donde M es la masa de fluido contenido en el cubo, V el volumen del cubo, ρ la densidad y g la aceleración de la gravedad. Sustituyendo estas expresiones en la igualdad (13.2) resulta:

$$p_i \times L^2 - p_s \times L^2 - L^3 \times \rho \times g = 0$$

de donde se obtiene, dividiendo por L^2 , y reordenando,

$$p_i = p_s + \rho \times g \times L \quad (13.3)$$

Esta expresión, de enorme importancia práctica, indica que **la presión en un punto del fluido es igual a la presión en otro punto situado a una altura L por encima del primero, más el producto de la densidad del fluido por la aceleración de la gravedad por la altura L .**

Ya se ha obtenido más arriba el resultado de que dos puntos a la misma altura están a la misma presión. Combinando esta propiedad con el resultado de la fórmula anterior, se obtiene que la diferencia de presión entre dos puntos cualesquiera del interior de un fluido sólo depende de la diferencia de altura entre estos dos puntos, aunque no se encuentren en la misma recta vertical. En la misma figura 13.4, a la derecha del cubo se ha representado un esquema que ilustra esta propiedad.

Ejemplo. En 1646 Pascal realizó el experimento que se representa en la figura 13.5. A un barril de vino con una tapa de $0,12 \text{ m}^2$ de superficie le conectó un tubo largo y estrecho, con un radio de $3,1 \text{ mm}$. Llenó el barril de agua y después fue echando agua en el tubo hasta que la tapa del barril reventó, lo que ocurrió cuando la altura de agua en el tubo era de 12 m .

Calculemos con estos datos la presión manométrica (véase la sección 13.5) sobre la tapa del barril, la fuerza con la que reventó y el peso del agua en el tubo que lo hizo reventar. La presión manométrica es la que produce una columna de agua de 12 m :

$$p = \rho gh = 1000 \times 9,8 \times 12 = 118 \text{ kPa}$$

Esta presión equivale a $1,17 \text{ atm}$ u 889 mmHg .

La fuerza sobre la tapa, desde el interior, debida a la diferencia de presión con el exterior es:

$$F = p \times S = 118 \times 10^3 \times 0,12 = 14.000 \text{ N}$$

Para tener una idea intuitiva del valor de la fuerza, éste es el peso de una masa de 1.430 kg. El peso del agua del tubo se puede calcular multiplicando el volumen por la densidad y por la aceleración de la gravedad, y resulta:

$$P = \pi r^2 \times h \times \rho \times g = \pi \times (3,1)^2 \times 12 \times 1.000 \times 9,8 = 3,5 \text{ N}$$

Este peso es el que corresponde a una masa de 360 g. Este resultado nos da una idea de los efectos inesperados de la presión de un fluido. Debe señalarse que la presión del aire sobre el exterior de la tapa y sobre la superficie del agua en el tubo es la misma, ya que la presión atmosférica no cambia en alturas de pocos metros. En cambio, la presión en el agua cambia muy rápidamente en función de la altura.

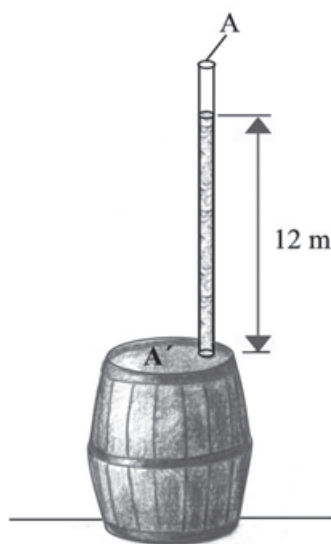


Fig. 13.5. En un famoso experimento Pascal comprobó que se podía hacer saltar la tapa de un barril mediante la presión ejercida por una larga y estrecha columna de líquido.

La fórmula anterior es igualmente válida para gases. Sin embargo, los gases corrientes, en condiciones normales, tienen por término medio una densidad unas mil veces inferior a la de los líquidos. Por ello, la diferencia de presión debida a la altura sólo es apreciable entre alturas muy considerables, de centenares de metros, como mínimo.

De la expresión (13.3) anterior se deriva, como se ve más adelante, la conocida ley de los vasos comunicantes y el principio de Arquímedes. También se deriva la

descripción del manómetro de Torricelli, que veremos a continuación, y el empleo del milímetro de mercurio ($mmHg$) como unidad de medida de la presión.

En el capítulo 12, dedicado a la teoría cinética de los gases, hemos utilizado esta expresión para calcular el valor de la presión en un fluido con densidad variable: el aire atmosférico con diferencias de altura grandes. Obteníamos la llamada fórmula barométrica (sección 12.2).

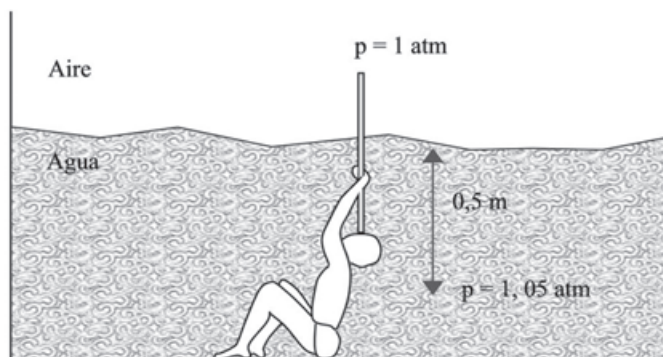


Fig. 13.6. Joven intentando respirar bajo el agua con una caña. En contra de la opinión más extendida, no es posible respirar bajo el agua por este procedimiento a profundidades sensiblemente mayores que medio metro.

Ejemplo. Comprobemos que una persona bajo el agua, como la representada en la figura 13.6, sólo puede respirar con un tubo aspirando el aire de la superficie desde profundidades muy reducidas. Partamos del hecho de que una persona, tumbada boca arriba en el suelo, respira con mucha dificultad si tiene una masa de 50 kg situada encima del pecho, y que no puede respirar en absoluto si la masa es mayor. Ello se debe a que la expansión de los pulmones que se produce en cada inspiración ha de levantar dicha masa.

La persona representada en la figura tiene los pulmones a una distancia de 0,5 m por debajo de la superficie del agua. En estas condiciones, la presión del agua p_a sobre los pulmones es, de acuerdo con la expresión (13.3):

$$p_a = p_0 + \rho gh$$

La densidad ρ del agua es 1.000 kg/m^3 y la aceleración de la gravedad g es $9,8 \text{ m/s}^2$. Al inspirar, la presión interna en los pulmones es la atmosférica p_0 , ya que ésta no cambia apreciablemente en 0,5 m de altura y el aire está conectado directamente a los pulmones mediante el tubo. La presión externa es la del agua. La dilatación del volumen pulmonar se realiza contra la diferencia Δp entre la presión exterior y la interior, que será:

$$\Delta p = \rho gh = 1.000 \times 9,8 \times 0,5 = 4.900 \text{ Pa} = 0,05 \text{ atm}$$

Suponiendo que la superficie S externa de la cubierta pulmonar (pleura) es de $0,1\text{ m}^2$, la fuerza que han de ejercer los pulmones es:

$$F = \Delta p \times S = 4.900 \times 0,1 = 490\text{ N}$$

Esta fuerza es igual al peso de una masa de 50 kg . De modo que, a lo sumo, la persona podría respirar por este procedimiento hasta una profundidad de $0,5\text{ m}$.

Tabla 13.1. Densidad de algunas sustancias* a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$		
Fluido	Densidad (kg/m^3)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Aire	1,29	0
	1,20	20
	0,95	100
Anhídrido carbónico (CO_2)	1,98	0
Hidrógeno (H_2)	0,0899	0
Nitrógeno	1,25	0
Oxígeno	1,43	0
Agua pura	1.000	0
	958	100
Agua marina	1.025	15
Alcohol etílico	791	20
Éter	736	0
Glicerina	1.260	0
Mercurio	13.600	0
Sangre	1.060	25
Plasma sanguíneo	1.027	25
* Para el aire y el agua, también otras temperaturas.		

13.1.4 Los vasos comunicantes

En la figura 13.7 se representa un conjunto de cuatro recipientes con formas muy diferentes comunicados por un tubo en la base. Los recipientes están abiertos a la presión atmosférica y contienen un líquido.

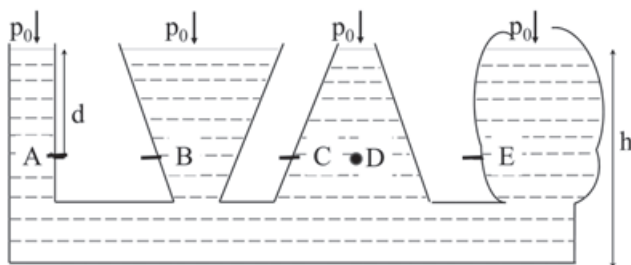


Fig 13.7. Sección transversal de cuatro vasos comunicantes con formas distintas. La altura h que alcanza la superficie libre del líquido es la misma en todos ellos. Por tanto, la presión en los puntos A, B, C, D y E, situados a la misma profundidad d , es la misma. Nótese que podría pensarse, incorrectamente, que la presión es mayor en el punto B, que tiene una columna de líquido encima, que en el punto C, que no la tiene.

Sabemos que, en un fluido en reposo, todos los puntos que están a la misma altura tienen la misma presión. Recíprocamente, los puntos que tienen la misma presión en el fluido tienen que estar a la misma altura. En el ejemplo que estamos considerando, la presión sobre las superficies libres de los cuatro vasos es la misma, porque es la presión atmosférica p_0 . Se deduce, por tanto, que las cuatro superficies están a la misma altura h .

Podemos preguntarnos cuánto vale la presión sobre las paredes de los vasos en los puntos A, B, C y E, situados todos a la misma distancia d de la superficie. Ingenuamente podría pensarse que la presión en B es mayor que en C, porque B tiene más volumen de líquido por encima. O, alternatively, podría pensarse que el líquido debería alcanzar distintas alturas en cada vaso. Sin embargo, las alturas son iguales, por lo que las presiones en esos cuatro puntos han de ser también iguales. Este hecho se conoce como la **paradoja hidrostática**. Veamos la razón. La presión del líquido sobre la pared es igual a la presión en el seno del propio líquido. Esta última puede calcularse mediante la expresión (13.3), y en los cuatro casos obtenemos el mismo resultado:

$$p = p_0 + \rho \times g \times d \quad (13.4)$$

Al calcular la presión en C se puede argumentar que la presión en C es igual a la presión en D, por estar a la misma altura, y sumar la columna de líquido que hay sobre D. De modo que las presiones son las mismas, aunque no haya líquido por encima de C. La razón de la aparente paradoja estriba en el comportamiento de las paredes debido a su geometría. Como sabemos, la presión en una pared equivale a una fuerza normal a la pared por unidad de superficie. En el punto A, esa fuerza no contribuye a sustentar el líquido en dirección vertical. En el punto C, la fuerza de la pared sobre el líquido, con una componente vertical hacia abajo, genera la presión que “falta”, sustituyendo a la que aportaría la columna de líquido que no tiene encima.

13.1.5 El manómetro

Con el estudio de los conceptos necesarios para el desarrollo de la Termodinámica (sección 8.3) ya se ha introducido el manómetro de Torricelli. En este apartado se estudia este artefacto con más detalle porque el manómetro de Torricelli, o de tubo cerrado, es un instrumento ideado para la medida de presiones, pero también es muy útil para comprender mejor el comportamiento de la presión en los fluidos.

En 1644 Torricelli preparó un tubo de vidrio de 1 m de longitud sellado por un extremo. Lo llenó de mercurio, lo tapó con el dedo, le dio la vuelta, introdujo el extremo tapado con el dedo en una cubeta con más mercurio, y quitó el dedo. Como él esperaba, el mercurio del tubo bajó un poco hasta situarse 760 mm por encima del nivel de mercurio de la cubeta. Torricelli utilizó después tubos con formas diferentes y el nivel de mercurio siempre alcanzaba la misma altura en cada tubo. Se dio cuenta de que lo que había en el tubo entre el nivel del mercurio y el cierre superior era vacío. El vacío no tira del mercurio, no tiene ningún efecto sobre él. Es el aire exterior al tubo el que empuja el mercurio hacia arriba. También comprendió que la presión actúa en un fluido en todas direcciones. Escribió: “Vivimos sumergidos en el fondo de un océano del elemento aire, que, mediante experimentos incuestionables, se sabe que pesa”.

En el estudio de los fluidos tanto en reposo como en movimiento, las diferencias de presión tienen una importancia fundamental, como iremos viendo. El manómetro es un instrumento simple y adecuado para comenzar a familiarizarse con las propiedades de la presión en un fluido.

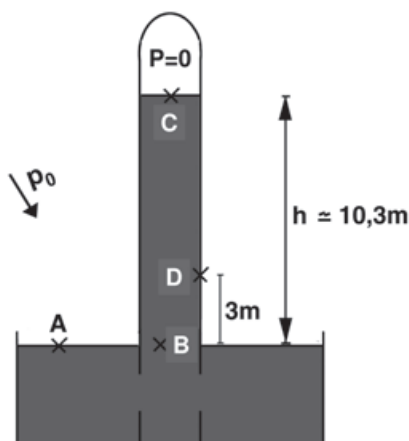


Fig. 13.8. Esquema de un manómetro de Torricelli de agua. La presión atmosférica p_0 del exterior de la cubeta mantiene la columna a una altura de unos 10,3 m. En la figura se supone que la presión de gas en la parte superior del interior de la columna es cero, aunque, con mayor rigor, es igual a la presión de vapor del agua, que es muy pequeña.

En la figura 13.8 se representa un manómetro elemental, de agua, formado por una cubeta con el líquido y un tubo cerrado por arriba y comunicado por abajo con el agua de la cubeta. En el interior del tubo, por encima del nivel del agua tendremos vapor de agua a la presión de equilibrio con el agua líquida a esa temperatura. Por ejemplo, si tenemos un manómetro de agua a 20 °C, de acuerdo con la tabla 11.2, la presión será de 0,023 atm. Si el manómetro es de mercurio, la presión de vapor es únicamente de tres millonésimas de atmósfera. En la mayoría de los cálculos se toma la presión en el tubo por encima del líquido igual a cero.

En estas condiciones, veamos que la altura de la columna de agua indica la presión existente sobre la superficie del agua de la cubeta, igual a la presión atmosférica p_0 . Los puntos A y B están a la misma presión, por estar a la misma altura. p_A es la presión del agua en la superficie, que es igual a la presión exterior p_0 del aire. p_B tiene el mismo valor, pero puede calcularse su magnitud conforme a la expresión anterior (13.3), como la presión en el punto superior C, que es cero, como hemos dicho, más la debida a la columna de agua:

$$p_B = p_C + \rho \times g \times h$$

con $p_C = 0$, y $p_A = p_B$. La densidad del agua es $\rho = 1.000 \text{ kg/m}^3$. Por tanto, si la presión exterior es de una atmósfera (101 kPa), la altura h es igual a:

$$h = \frac{p_B}{\rho \times g} = \frac{101 \times 10^3}{1.000 \times 9,8} = 10,31 \text{ m.}$$

Se obtiene que la presión atmosférica equivale a la altura de una columna de agua de 10,31 m. En este cálculo se ha despreciado la presión de vapor de agua en el espacio “vacío” de la parte superior de la columna, es decir, que se ha tomado igual a cero.

En las estimaciones de la presión del agua en los mares y lagos es fácil recordar que, aproximadamente, cada 10 m de profundidad de agua proporcionan una atmósfera de presión suplementaria. Así, a 20 m de profundidad, la presión es de unas tres atmósferas, dos proporcionadas por la columna de agua de 20 m más una atmósfera adicional de la presión externa del aire. En las simas marinas más profundas, de unos once mil metros de profundidad, la presión es, por tanto, de unas mil cien atmósferas.

Ejemplo. Calculemos la presión en el punto D del manómetro de la figura 13.8, situado a una altura de 3 m sobre la superficie del agua de la cubeta.

En este ejemplo supondremos nuevamente, para simplificar, que la presión en el espacio vacío del tubo es cero.

Vamos a calcular la presión, en primer lugar, utilizando la diferencia de presiones entre los puntos D y C mediante la expresión (13.3), teniendo en cuenta que la altura desde D hasta C es $10,31 - 3 = 7,31$ m.

$$p_D = p_C + \rho \times g \times h = 0 + 1.000 \times 9,8 \times 7,31 = 71.640 \text{ Pa} = \frac{71.640}{101.000} = 0,709 \text{ atm}$$

Es instructivo repetir el cálculo considerando los puntos B y D. En este caso la altura h es 3 m. Por tanto:

$$p_B = p_D + \rho \times g \times h$$

$$\text{Sustituyendo valores: } 101 \times 10^3 = p_D + 1.000 \times 9,8 \times 3$$

$$\text{y despejando } p_D \quad p_D = 101 \times 10^3 - 1.000 \times 9,8 \times 3 = 71.600 \text{ Pa}$$

El resultado es el mismo hasta la tercera cifra significativa. La diferencia procede del redondeo en la fórmula de la altura total de la columna de agua.

Es decir, que podemos estimar la presión en el punto D como la que ejerce la columna de agua que tiene encima o, alternativamente, como la presión atmosférica en el punto B, menos la columna de agua que tiene debajo. En ambos casos se obtiene el mismo resultado, como podía esperarse.

Nótese que la presión del agua en el punto D, que hemos calculado, es la misma que la presión del agua sobre la pared y, por tanto, la misma que la presión de la pared sobre el agua.

Ejemplo. El experimento del vaso de agua invertido. Es instructivo realizar en casa la siguiente experiencia (figura 13.9). Se llena un vaso con agua hasta el borde y se cubre la superficie y el borde con un naipe o una lámina análoga más o menos rígida, teniendo buen cuidado de que no quede aire dentro. Se invierte el conjunto muy cuidadosamente sujetando el naipe con un dedo. Cuando se quita el dedo, el agua no se cae. Ello se debe a que la presión del aire es suficiente para mantener una columna de agua de 10 m y, por tanto, mantiene sin dificultad el agua de un vaso. Esta experiencia confirma también que la presión del aire actúa en cualquier dirección del espacio.

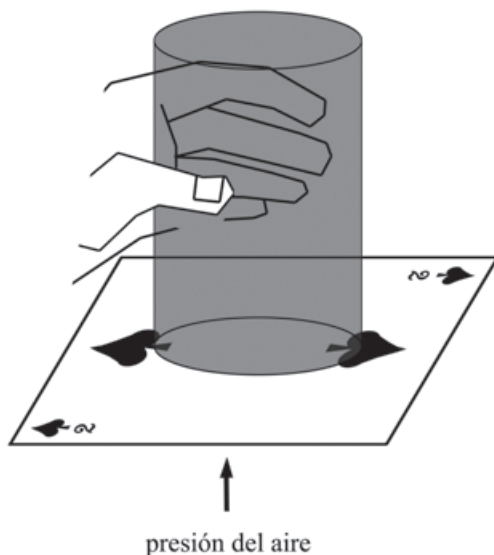


Fig. 13.9. Experimento casero que sirve para comprobar que la presión del aire actúa en cualquier dirección. Se cubre con un naipé un vaso lleno de agua hasta el borde. Dando con cuidado la vuelta al conjunto, el agua no se sale. La fuerza hacia arriba sobre el naipé, debida a la presión del aire, es mayor que el peso del agua.

Definición. El milímetro de mercurio (mmHg) o torr: unidad de presión. En la práctica es más habitual utilizar manómetros de mercurio que de agua. La razón es que la altura de la columna es mucho menor y, además, se tiene la ventaja adicional de que la presión de vapor del mercurio a temperatura ambiente es de pocas millonésimas de atmósfera, con lo que el error que se comete por considerar presión cero en el espacio superior de la columna es completamente despreciable.

La altura de la columna de mercurio que equilibra una atmósfera de presión, teniendo en cuenta que la densidad del mercurio es $13,6 \text{ g/cm}^3$ o, en unidades SI, 13.600 kg/m^3 , es de:

$$h = \frac{101,3 \times 10^3}{13.600 \times 9,8} = 0,760 \text{ m}$$

o, lo que es lo mismo, de 760 mm.

Con frecuencia, para presiones inferiores a una atmósfera o de este orden de magnitud se utiliza como unidad *el torr o milímetro de mercurio (mmHg)*, así denominado en memoria de Torricelli. La equivalencia entre unidades es, como se ha descrito en la tabla 8.1, simplemente:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ torr} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$1 \text{ Pa} = \frac{760}{101,3 \times 10^3} = 7,50 \times 10^{-3} \text{ torr} \qquad 1 \text{ torr} = 133 \text{ Pa}$$

El torr es una unidad de presión muy cómoda de manejar cuando se utilizan manómetros de mercurio y las presiones no son muy elevadas, ya que la altura de una columna de mercurio en mm equivale a una diferencia de presiones que se expresa en torr con el mismo valor que la altura de la columna en mm.

Al efectuar el análisis dimensional de una fórmula que contiene la presión, debe recordarse que los milímetros de mercurio tienen dimensiones físicas de presión y no de longitud.

Observación. El barómetro. Los aparatos que sirven para medir la presión reciben el nombre genérico de barómetros. Lógicamente, uno de los usos más generalizados de los barómetros es la medida de la presión atmosférica. Tradicionalmente, las medidas precisas de la presión del aire en la atmósfera se han realizado, y aún se realizan, con manómetros de mercurio como el que se acaba de estudiar. Sin embargo, el manómetro de mercurio es un instrumento delicado de casi un metro de longitud que debe mantenerse en reposo, lo que dificulta su utilización, por ejemplo en un barco o en un avión. Por ello, se han desarrollado otros tipos de barómetro que no tienen estos inconvenientes. Un barómetro muy utilizado en la actualidad se basa en la deformación de una fina membrana metálica por efecto de la presión. El desplazamiento de la membrana se comunica mecánicamente a una aguja, que marca la presión en un círculo graduado. Hoy en día, el desplazamiento se puede comunicar a un sistema electrónico que marque digitalmente la presión. En todo caso, este tipo de medidores han de ser calibrados con un manómetro de líquido.

13.1.6 Presión absoluta y presión manométrica

La presión relativa, es decir, la diferencia de presión entre un fluido y la de otro cuya presión es conocida, se mide generalmente con un manómetro de tubo abierto. En la práctica habitual, los manómetros de tubo abierto se utilizan en la atmósfera, de modo que sirven para medir la diferencia de presión entre un fluido y la presión atmosférica. Uno de los usos más generalizados de este instrumento es para la medida de las presiones sanguíneas, como se verá en detalle más adelante.

En la figura 13.10 se representa un esquema de manómetro de tubo abierto.

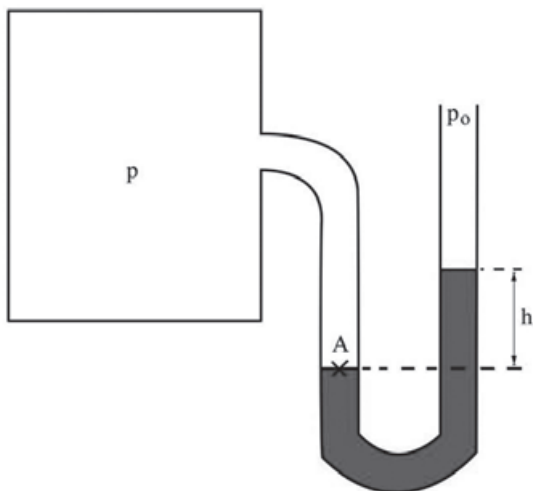


Fig. 13.10. Manómetro de tubo abierto. Se trata de una variante del manómetro de Torricelli, que permite medir la presión p de un gas encerrado en un recipiente.

Se trata de un tubo doblado en U, abierto por los dos extremos, y con cierta cantidad de líquido en el interior, supongamos que mercurio, aunque se puede utilizar cualquier otro. El trozo de tubo de la derecha está abierto y comunicado con la atmósfera. El trozo de tubo de la izquierda se comunica, mediante un conducto, con un recipiente que contiene un gas, cuya presión se desea medir. La presión p del gas en el recipiente es la presión en el punto A, que es también la presión en la superficie del mercurio. La presión en la superficie de la derecha del mercurio es la presión atmosférica p_0 . Utilizando la fórmula (13.4), la presión del gas es:

$$p = p_0 + \rho_{Hg} \times g \times h \quad (13.5)$$

donde ρ_{Hg} es la densidad del mercurio y h la diferencia de alturas entre las dos superficies del mercurio, tal como se ve en la figura.

En el ejemplo que se ha considerado, la presión del gas es mayor que la presión atmosférica, ya que la columna de la derecha alcanza más altura que la de la izquierda. El gas es capaz de empujar con más fuerza que la atmósfera la columna de mercurio. Lógicamente, también puede ocurrir que la presión del gas sea menor que la atmosférica, con lo que la presión manométrica resultaría negativa. En este último caso, conviene recordar que **en una situación de equilibrio la presión absoluta siempre es positiva.**

Definición. Presión manométrica. La medida directa que proporciona el manómetro de tubo abierto es la diferencia de presiones entre la atmósfera y el gas del recipiente, a través de la medida de la diferencia de alturas entre las superficies libres del mercurio de los dos tubos del instrumento. Esta diferencia de presiones se denomina presión manométrica.

La presión atmosférica estándar es igual a 760 torr o mmHg. Entonces, si, por ejemplo, la presión absoluta de un fluido en un recipiente es de 900 torr, su presión manométrica es $900 - 760 = 140$ torr.

Los valores de la presión sanguínea, que popularmente se denomina tensión, se suelen expresar como presiones manométricas. Por ejemplo, cuando un médico mide una tensión máxima de 13, se está refiriendo a una presión manométrica de la presión arterial máxima de 13 cm de Hg. Teniendo en cuenta que una atmósfera de presión son 760 mmHg, dicha tensión es igual a una presión absoluta de $760 + 130 = 890$ mmHg o, lo que es lo mismo, 1,17 atm. En la sección 14.2 se analizan con mayor detalle las características de la presión en la circulación sanguínea.

13.1.7 La flotación: principio de Arquímedes

Los cuerpos sumergidos total o parcialmente en un líquido “pesan” aparentemente menos que en el aire. La primera percepción que tenemos las personas de este hecho es que prácticamente flotamos en el agua. Ésta es también la causa de que muchos animales acuáticos vivan en las aguas sin hundirse hasta el fondo.

El principio de Arquímedes se enuncia así:

todo cuerpo parcial o totalmente sumergido en un fluido experimenta una fuerza ascensional, denominada empuje, igual al peso del fluido desplazado por dicho cuerpo, es decir, igual al peso de una cantidad de fluido que ocupa el mismo volumen que el cuerpo.

Deduzcamos el principio de Arquímedes, en primer lugar, analizando las fuerzas que actúan sobre un cuerpo de densidad ρ_c con forma de cubo de lado L . El cuerpo está sumergido en un fluido de densidad ρ_f .

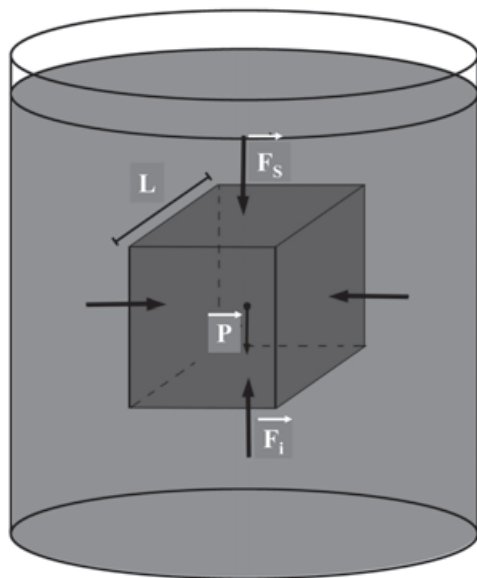


Fig. 13.11. Principio de Arquímedes. Se representa un cuerpo sólido sumergido en un fluido. La diferencia entre su peso y las fuerzas de presión determina si el sólido sufre una fuerza neta hacia arriba o hacia abajo.

Sobre el cubo de la figura 13.11, en dirección vertical, actúan tres fuerzas: el peso P del cuerpo y las fuerzas F_s y F_i del fluido sobre las caras superior e inferior del cubo respectivamente. Como las fuerzas actúan en la misma dirección, puede prescindirse de su carácter vectorial. A la suma algebraica de F_s y F_i se le denomina el empuje E , que se debe a la presión del fluido. p_s y p_i son las presiones del fluido en los puntos correspondientes. p_i es mayor que p_s , ya que está a mayor profundidad en el fluido. S es la superficie de la base, que es igual, en este caso, a L^2 .

$$E = F_i - F_s = S \times p_i - S \times p_s = S \times (p_i - p_s) \quad (13.6)$$

A continuación, se utiliza la expresión (13.3) de la presión de un fluido en función de la altura, y se sustituye en la relación anterior:

$$F_i - F_s = S \times (p_i - p_s) = S \times L \times g \times \rho_f = V \times g \times \rho_f = M_f \times g = P_f \quad (13.7)$$

M_f es la masa de fluido contenido en un cubo de volumen $S \times L$, y P_f el peso de esa cantidad de fluido.

Así, las fuerzas que actúan en dirección vertical sobre el cubo se reducen a dos: el empuje E y el peso P . El empuje E se debe a las fuerzas provocadas por la presión del fluido y resulta, tal como expresa la relación (13.7), igual al peso de fluido que ocuparía el mismo volumen que el cuerpo, pero con sentido

hacia arriba. El peso del cuerpo tiene la misma dirección, pero con sentido hacia abajo.

Naturalmente, en las direcciones horizontales, las presiones del fluido son iguales sobre las paredes del cubo, al estar a la misma altura, y no hay componente del peso, de modo que no actúa ninguna fuerza neta horizontal sobre el cuerpo.

Expresemos ahora la fuerza neta E , que actúa sobre el cuerpo en dirección vertical en función de las densidades del fluido y del cuerpo. El sentido positivo se toma hacia arriba, como es habitual.

$$F = E - P = V \times \rho_f \times g - V \times \rho_c \times g = V \times g \times (\rho_f - \rho_c) \quad (13.8)$$

Nótese que si la densidad media del cuerpo sumergido es mayor que la del fluido, la fuerza neta es negativa, hacia abajo, y el cuerpo se hunde. En caso contrario, el cuerpo asciende. Si las densidades son iguales, el cuerpo está en equilibrio y puede permanecer en reposo a cualquier altura. En el caso en que el cuerpo está sumergido en un líquido y asciende, al alcanzar la superficie del líquido se sitúa en una posición en la que el peso del líquido desalojado es igual a su propio peso. En esta situación queda flotando, es decir, parcialmente sumergido, debido igualmente al principio de Arquímedes.

El principio de Arquímedes se cumple igualmente en el caso de un objeto sumergido en un gas y es el fundamento de los globos aerostáticos. En un globo relleno de un gas menos denso que el aire y situado en la atmósfera, el empuje es mayor que su peso, y asciende. En la actualidad es fácil rellenar globos con helio o con hidrógeno, que son gases menos densos que el aire, aunque esta última sustancia es peligrosa porque estalla en la cercanía de una llama y rodeado de oxígeno.

Ejemplo. Veamos el volumen V de aire que debe tener un globo aerostático para levantar una carga de 200 kg. Supondremos que el aire del interior del globo se calienta con una llama a 100 °C y que la temperatura del aire exterior es 20 °C. En la tabla 13.1 de densidades figura que las densidades del aire a estas temperaturas son, respectivamente, $\rho_c = 0,95$ y $\rho_f = 1,20$ kg/m³. ρ_c es la densidad del aire caliente y ρ_f la del aire frío. De acuerdo con el principio de Arquímedes, la fuerza ascensional o empuje E sobre el globo es igual al peso de aire frío desalojado.

$$E = V \times \rho_f \times g$$

La fuerza F hacia abajo es la suma del peso de aire caliente más el peso de la carga.

$$F = V \times \rho_c \times g + m \times g$$

En el equilibrio, deben igualarse ambas fuerzas:

$$V \times \rho_f \times g = V \times \rho_c \times g + m \times g$$

de donde:

$$V = \frac{m}{\rho_f - \rho_c} = \frac{200}{(1,2 - 0,95)} = 800 \text{ m}^3$$

Suponiendo que el globo es esférico, se calcula su radio mediante la fórmula del volumen de una esfera:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Despejando el radio R y haciendo operaciones, se obtiene:

$$R = \left(\frac{800 \times 3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 5,7 \text{ m}$$

Nótese que resulta factible construir un globo con dicho radio.

Para deducir el principio de Arquímedes se ha utilizado un cuerpo de forma cúbica, y también se puede deducir de modo análogo con otras formas geométricas simples. Sin embargo, no es posible efectuar la misma argumentación con un cuerpo de forma irregular. No obstante, la última fórmula que se ha obtenido para la relación entre el peso del cuerpo y el empuje sólo depende del volumen del cuerpo y de las densidades del cuerpo y del fluido. Por tanto, se puede pensar que esa relación no debe depender en absoluto de la forma del cuerpo.

A la misma conclusión se puede llegar mediante un razonamiento válido para cualquier forma del objeto sumergido. Supongamos que en el seno del fluido se identifica una porción de forma irregular separada del resto del fluido por una pared imaginaria. Esta porción se mantiene en equilibrio porque el resto del fluido ejerce fuerzas derivadas de la presión sobre ella, de modo que la resultante de todas las fuerzas es igual y opuesta al peso de la porción de fluido. Ello asegura que se mantiene en equilibrio.

Supongamos ahora que en el fluido está sumergido un cuerpo con la misma forma que la porción de fluido que acabamos de contemplar. Obviamente la

acción del fluido sobre la superficie del cuerpo será exactamente igual que en el caso anterior, porque el fluido no distingue si lo que hay en el interior de la pared imaginaria es más fluido o un cuerpo de naturaleza distinta. Por tanto, la acción neta del fluido sobre ese cuerpo será la misma que en el caso anterior, es decir, una fuerza igual y de sentido contrario al peso de fluido encerrado por la forma del cuerpo. Eso es exactamente lo que dice el principio de Arquímedes. Con esta argumentación hemos visto que el principio de la flotación no depende en absoluto de la forma del cuerpo sumergido.

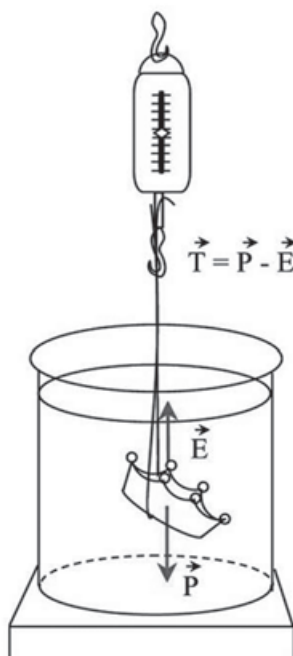


Fig. 13.12. Esquema de la disposición experimental para la medida de la densidad de una corona mediante una balanza hidrostática, es decir, mediante el procedimiento ideado por Arquímedes.

Ejemplo. Medida de la densidad de un objeto pesándolo cuando se encuentra sumergido en un fluido, tal y como se muestra en la figura 13.12. Este método se utiliza también para medir la densidad media de personas y animales, con el fin de estimar la proporción de grasas y de huesos que poseen (densidad del agua pura 1.000 kg/m^3).

Cuando se pesa el objeto sumergido en agua, se está midiendo la diferencia entre su peso y el empuje que produce el agua. Llamando a esta medida T , resulta que en módulo:

$$T = V \times g \times (\rho - \rho_a)$$

donde V es el volumen del objeto, g la aceleración de la gravedad, ρ su densidad y ρ_a la densidad del agua. Se conoce el peso P del objeto en el aire, que es en módulo:

$$P = V \times g \times \rho$$

Restando T de P , se obtiene:

$$P - T = V \times g \times \rho - V \times g \times (\rho - \rho_a) = V \times g \times \rho_a$$

Dividiendo estas dos últimas ecuaciones, resulta:

$$\frac{P}{P - T} = \frac{\rho}{\rho_a}$$

Supongamos ahora que el objeto tiene 10,00 g de masa y que, sumergido en agua, tiene un peso de 92,92 N, y en el aire de 98,00 N. Despejando la densidad del objeto en la expresión anterior, e introduciendo valores numéricos:

$$\rho = \rho_a \times \frac{P}{P - T} = 1.000 \frac{98}{5,08} = 19.300 \text{ kg/m}^3$$

La densidad obtenida es exactamente la del oro, de modo que el objeto parece estar hecho íntegramente de oro.

Sin embargo, existen unos pocos elementos, como el iridio, con mayor densidad que el oro. Por tanto, el objeto podría estar constituido por una aleación de iridio con algún metal más ligero, y mediante el procedimiento de Arquímedes no es posible determinar con exactitud la composición. En la actualidad existen técnicas de análisis más precisas que permiten determinar sin ambigüedad la composición química de un objeto.

Ejemplo. ¿Qué parte de un témpano de hielo está sumergida en el mar?
La densidad del hielo es 920 kg/m³ y la del agua del mar 1.025 kg/m³.

Cuando un objeto flota, como ocurre en este caso, el principio de Arquímedes establece que el peso del líquido desalojado por la parte sumergida es igual al peso del objeto. El peso del líquido desalojado P_d es:

$$P_d = V_d \times \rho_a \times g$$

donde V_d es el volumen de agua desalojado y ρ_a es la densidad del agua marina. El peso P_h del témpano es:

$$P_h = V_h \times \rho_h \times g$$

donde V_h es el volumen total del témpano de hielo y ρ_h es su densidad. Podemos calcular ahora el cociente entre el volumen sumergido y el volumen total, ya que $P_d = P_h$, obteniendo:

$$\frac{V_d}{V_h} = \frac{\rho_h}{\rho_a} = \frac{920}{1.025} = 0,897$$

Es decir, el 89,7 % del témpano está sumergido y su parte visible representa sólo el 10,3 %.

Ejemplo. *¿Cuánto aumenta el nivel del agua cuando se funde el témpano?*

Se puede calcular fácilmente que *si el témpano se funde, el volumen que ocupa es el mismo que el volumen de la parte sumergida cuando está helado y flotando*. En efecto, cuando se funde el hielo, adquiere la densidad ρ_a del agua, y llamando V_f al volumen que ocupa una vez fundido, se tiene que:

$$V_f = \frac{m_h}{\rho_a} = \frac{P_h}{g \times \rho_a} = \frac{P_d}{g \times \rho_a} = V_d$$

Esta cuestión tiene relevancia en relación con el actual debate acerca del cambio climático, del posible calentamiento de la superficie terrestre y de la posibilidad de que se funda parcial o totalmente el hielo de los casquetes polares. De acuerdo con lo anterior, la simple fusión del hielo del Polo Norte, que es una inmensa masa que flota sobre el Océano Ártico, no produciría ningún aumento del nivel de los mares. En cambio, la fusión del hielo del Antártico, que está encima de un continente, es decir, que no flota en los océanos, o la de Groenlandia y las zonas más septentrionales de Eurasia y América, sí produciría cierto incremento del nivel de los mares. No obstante, la dilatación térmica de la masa oceánica, debida al incremento de la temperatura media de los mares, tendría un efecto más acusado sobre el nivel de las aguas. Este incremento se calcula en el capítulo 16.

13.1.8 La flotación de los peces: la vejiga natatoria

Los peces y otros animales que viven en el mar tienen tejidos musculares y óseos más densos que el agua, que les impulsan a hundirse hasta el fondo. Para mantener su posición utilizan la natación y las aletas. Ambas generan una fuerza dinámica de sustentación. Algunos peces, como el bonito listado, nadan continuamente para mantener su altura en el agua, mientras que otros utilizan

sus aletas como un helicóptero para sustentarse en las aguas. Estos hábitos requieren un gran consumo energético.

Muchos peces han desarrollado otros sistemas más eficientes energéticamente para adquirir una flotación neutra, que corresponde a una densidad media igual a la del agua. Consisten en la incorporación al cuerpo del animal de algún material cuya densidad es menor que la del agua. Las adaptaciones más comunes son las disoluciones de ClNH_4 , por ejemplo en los calamares, las capas abundantes de grasa, como en los tiburones y los mamíferos acuáticos, y las vejigas natatorias llenas de gas, que poseen muchos peces.

Los “flotadores” de cloruro de amonio y de grasa tienen la ventaja de que su densidad no cambia sustancialmente con la presión y, por ello, son igualmente eficaces a distintas profundidades. Sin embargo, tienen la desventaja de que, dado que su densidad no es tan distinta de la del resto de los tejidos, se precisan grandes masas de estas sustancias para asegurar la flotación neutra.

También en el reino vegetal, las plantas acuáticas, las diatomeas y las planctónicas flotantes almacenan la energía en forma de grasas, que les proporcionan flotación neutra. En las plantas terrestres es más usual que la energía se almacene en forma de almidón.

Las vejigas natatorias son el sistema más eficiente para asegurar la flotación neutra. Consisten en bolsas que el pez llena o vacía de gas con el fin de adecuar su densidad a la del agua (véase la figura 13.13). Muchas especies emplean el oxígeno, pero algunas utilizan otros gases, como el nitrógeno o el dióxido de carbono, para mantener su densidad media muy próxima a la del agua.

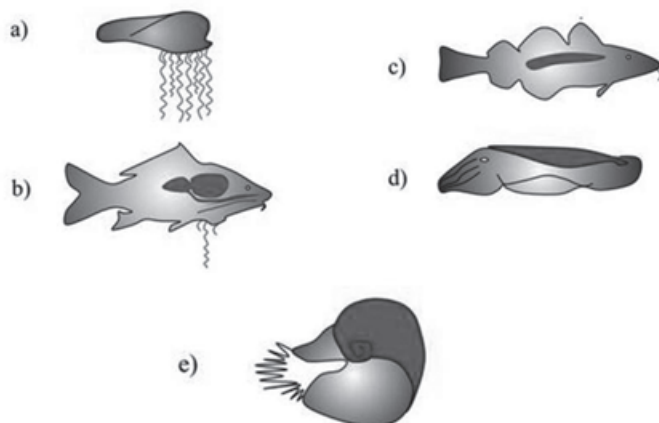


Fig. 13.13. Algunos animales acuáticos con órganos para la flotación: a) medusa *Physalia*, b) carpín dorado *Carasius*, c) bacalao *Gadus*, d) sepia y e) cefalópodo *Nautilus*. Las zonas oscurecidas indican la situación del órgano flotador. (Adaptada de Alexander, 1982).

Cuando un pez tiene vejiga natatoria y desciende, por ejemplo, diez metros desde la superficie del agua, la presión sobre este órgano pasa de una atmósfera a dos atmósferas, con lo que su volumen se reduce a la mitad, suponiendo la temperatura constante. Entonces, la densidad media del pez aumenta, debido a la disminución de volumen, y el pez continuará sumergiéndose aumentando progresivamente su densidad hasta llegar al fondo. Análogamente, si el pez asciende, su vejiga natatoria aumenta de volumen, disminuye la densidad y el pez asciende sin parar.

Muchos peces disponen de mecanismos para incrementar o disminuir la cantidad de gas contenida en la vejiga natatoria, con el fin de mantener un volumen constante dentro de una amplia gama de presiones. Los peces con vejiga natatoria pasan la mayor parte de sus vidas en los 200 m más próximos a la superficie de lagos, mares y océanos. La presión en la vejiga oscila, por tanto, entre una y ventiún atmósferas.

El gas inyectado en la vejiga natatoria procede del que está disuelto en el agua circundante, igual que ocurre con el oxígeno del agua que respiran la mayoría de los peces. El oxígeno disuelto en el agua está en equilibrio con el atmosférico, de modo que su presión parcial es de 0,22 atm, la misma que en el aire (véase el capítulo 15). Este oxígeno debe inyectarse en la vejiga, en la que la presión parcial de oxígeno, por ejemplo a 100 m de profundidad, tiene que ser de más de diez atmósferas. Se requiere un órgano que realice la labor de un potente compresor, es decir, que bombee el gas en contra de un elevado gradiente de presión. Este órgano es una glándula de secreción de gas, asociada a una intrincada red de capilares venosos y arteriales. La red se denomina *rete mirabile* y puede constar de decenas de miles de capilares. El mecanismo de secreción de oxígeno desde la sangre arterial a la vejiga se basa en cambios en la concentración de iones hidrógeno (pH) en la sangre, inducidos por el intercambio de gases entre los circuitos de entrada y salida en la *rete*. Ello provoca un incremento de la presión de oxígeno en la sangre que le fuerza a entrar en la vejiga al llegar a la glándula de secreción. La vejiga natatoria proporciona flotabilidad neutra y también sirve para permitir descensos y ascensos veloces del pez, haciéndolo más pesado cuando desciende y más ligero cuando sube.

Ejemplo. Los peces dotados de vejiga natatoria suelen habitar en los primeros 200 m de profundidad de las aguas. Veamos cuantitativamente la función de la vejiga tomando como ejemplo un pez marino de masa $m = 2 \text{ kg}$. Supongamos que la densidad media de sus tejidos ρ_t es 1.050 kg/m^3 y que la temperatura media del agua es 12°C (285 K). La vejiga natatoria sirve para que la densidad media del pez sea igual a la del agua del mar, $\rho = 1.025 \text{ kg/m}^3$,

lo que le proporcionará flotabilidad neutra. Como la densidad del gas de la vejiga es despreciable frente a la densidad de los tejidos y la del agua, la consideraremos nula. El volumen del pez sin vejiga V_t es:

$$V_t = \frac{m}{\rho_t} = \frac{2}{1.050} = 1,90 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1.900 \text{ cm}^3$$

El volumen del pez con vejiga será, sustituyendo el valor de la densidad del agua:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2}{1.025} = 1,95 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

De modo que el volumen que tiene que ocupar la vejiga es $0,05 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, igual a 50 cm^3 . Cerca de la superficie, la presión es $p_0 = 1 \text{ atm}$ ($101 \times 10^3 \text{ Pa}$) y el número de moles n_0 de gas que hay en la vejiga se obtiene de la ecuación de estado del gas ideal (8.7):

$$n_0 = \frac{p_0 V}{RT} = \frac{101 \times 10^3 \times 0,05 \times 10^{-3}}{8,31 \times 285} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

equivalentes a $0,07 \text{ g}$ de oxígeno. Con las hipótesis del ejemplo, la temperatura y el volumen de la vejiga son constantes a cualquier profundidad, ya que la densidad del agua no cambia apreciablemente en este rango de presiones ni la temperatura en este rango de profundidades. En estas condiciones, la variación del número de moles de gas en el interior de la vejiga en función de la presión puede obtenerse de la igualdad

$$\frac{V}{RT} = \frac{n}{p} = \text{constante}$$

deducida de la ecuación de estado de los gases ideales. Por ejemplo, a 200 m de profundidad, la presión es de aproximadamente 21 atm . Por tanto, el número de moles de gas en la vejiga n ha de ser:

$$n = n_0 \frac{p}{p_0} = 2,1 \times 10^{-3} \times \frac{21}{1} = 44 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

equivalentes a $1,4 \text{ g}$ de oxígeno. Nótese que la cantidad de gas que ocupa la vejiga ha aumentado en un factor 21 atm . A esta última presión de 21 atm la densidad del gas es mayor que a 1 atm , pero todavía sigue siendo muy pequeña frente a la del agua y no es necesario tenerla en cuenta.

13.2 Flujo de fluidos ideales

Vamos a considerar ahora el movimiento de los fluidos. Inicialmente consideremos un fluido que se mueve, o fluye, por un tubo de sección variable. Más adelante se estudian otras situaciones.

En primer lugar, vamos a caracterizar el tipo de movimiento. Consideramos únicamente el caso de flujo estacionario, es decir, cuando en cada punto del espacio la velocidad y aceleración del fluido no cambian con el tiempo, aun cuando puedan ser distintas en puntos diferentes. Nótese que estacionario no es equivalente a en reposo. El fluido se mueve, pero su velocidad y aceleración en cada punto del espacio no cambian con el tiempo.

El flujo de un fluido también puede ser ideal sin ser estacionario, como en el caso de las ondas que se propagan en un líquido, inicialmente en reposo, cuando se perturba su superficie con algún objeto

13.2.1 Ecuación de continuidad

Se considera un tubo en el que la cantidad de masa de fluido es constante. Es decir, que en el interior del tubo en cuestión no existe ninguna fuente que aporte más fluido, ni ningún sumidero por el que pueda irse parte del fluido. Veamos qué condiciones impone esta circunstancia sobre el flujo en el tubo.

Supongamos que el fluido avanza hacia la derecha por una conducción de sección variable, tal como se representa en la figura 13.14. Seleccionemos una sección transversal del tubo. Se supone que en cualquier punto situado en esta sección la velocidad del fluido es la misma. Consideremos ahora las secciones de áreas S_1 y S_2 .

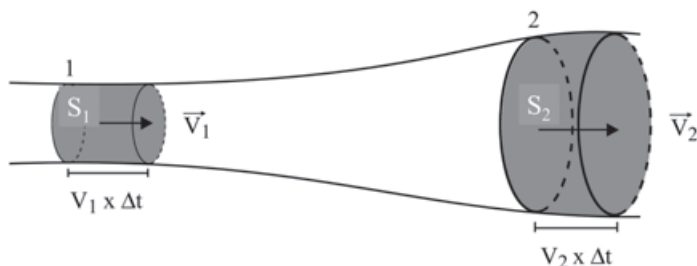


Fig. 13.14. Esquema para la obtención de la ecuación de continuidad de un fluido.
Al cambiar la sección S del tubo, cambia también la velocidad del fluido.

La conservación de la masa de fluido implica que toda la masa que entra en un intervalo de tiempo Δt en la sección de área S_1 atraviesa en el mismo intervalo de tiempo la sección de área S_2 de la conducción.

Sean v_1 y v_2 los módulos de las velocidades respectivas del fluido en las secciones S_1 y S_2 , en un intervalo de tiempo Δt el fluido avanza una distancia $v_1 \times \Delta t$ cuando pasa por la sección S_1 y una distancia $v_2 \times \Delta t$ cuando pasa por la sección S_2 .

En consecuencia, el volumen de fluido contenido en el cilindro definido por la sección S_1 y la longitud $v_1 \times \Delta t$ es el que atraviesa dicha sección en Δt . Dicho volumen es $v_1 \times \Delta t \times S_1$. La masa de fluido es igual a este volumen multiplicado por su densidad ρ_1 en este punto, es decir, igual a $v_1 \times \Delta t \times S_1 \times \rho_1$. En la sección S_2 , la masa de fluido es, utilizando consideraciones análogas, $v_2 \times \Delta t \times S_2 \times \rho_2$. La conservación de la masa de fluido implica, entonces:

$$v_1 \times \Delta t \times S_1 \times \rho_1 = v_2 \times \Delta t \times S_2 \times \rho_2$$

Y dividiendo por el intervalo de tiempo Δt :

$$v_1 \times S_1 \times \rho_1 = v_2 \times S_2 \times \rho_2 \quad (13.9)$$

Ésta es la **ecuación de continuidad válida para fluidos con densidad ρ variable**.

Definición. Caudal. El caudal es el volumen de fluido que atraviesa una sección recta de una conducción por unidad de tiempo. La unidad de caudal es, lógicamente, el metro cúbico por segundo (m^3/s). Es usual utilizar la denominación Q para el caudal.

En un fluido incompresible, como los que se consideran a continuación, la cantidad de masa de fluido es proporcional al volumen. Por tanto, la condición de conservación de la masa también se puede expresar como flujo con caudal constante.

Veamos ahora el caso de fluidos de densidad $\rho_1 = \rho_2 = \text{constante}$.

Puede dividirse por la densidad en los dos miembros de la ecuación (13.9) y resulta:

$$v_1 \times S_1 = v_2 \times S_2 \quad (13.10)$$

que es la **ecuación de continuidad para un fluido de densidad constante**.

El producto del módulo de la velocidad por el área de la sección es igual en las dos secciones de la conducción. Nótese que este producto es igual al caudal Q de fluido.

$$v \times S = \frac{\Delta l}{\Delta t} S = \frac{\Delta V}{\Delta t} = Q$$

donde Δl es la longitud de fluido que atraviesa la sección S en el intervalo de tiempo Δt y V es el volumen de fluido contenido en esa longitud. La ecuación también puede expresarse como una ley de conservación, ya que las secciones 1 y 2 de la ecuación (13.10) se han escogido arbitrariamente:

$$Q = v \times S = \text{constante} \quad (13.11)$$

Es decir, que **el caudal de fluido es constante**. Veamos algunos ejemplos de aplicación de esta ley.

Ejemplo. En una persona la sangre circula por una arteria gruesa, de 0,50 cm de diámetro interno, a una velocidad de 12 cm/s. La arteria tiene en una zona un estrechamiento, producido por arterioesclerosis, con un diámetro interno de 0,36 cm. ¿Cuál es la velocidad de la sangre en el estrechamiento? ¿Qué caudal de sangre circula por la arteria?

La velocidad de la sangre en el estrechamiento puede calcularse utilizando la ecuación de continuidad. Las áreas de las secciones consideradas se calculan como áreas de círculos πr^2 . Expresando todos los datos en el sistema SI y sustituyendo en la ecuación 13.10, resulta:

$$12 \times 10^{-2} \times (\pi \times 0,25 \times 10^{-2})^2 = v \times (\pi \times 0,18 \times 10^{-2})^2$$

$$\text{Y se obtiene: } v = 23 \times 10^{-2} \text{ m/s} = 23 \text{ cm/s}$$

La velocidad de la sangre es el doble en el estrechamiento que en la parte sana de la arteria.

El caudal Q es el mismo en las dos partes y se calcula en cualquiera de ellas.

$$Q = 12 \times 10^{-2} \times (\pi \times 0,25 \times 10^{-2})^2 = 7,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} = 7,4 \text{ cm}^3/\text{s}$$

Cuando se estudia la circulación sanguínea es frecuente expresar el caudal en l/min. En estas unidades, se obtiene:

$$Q = 7,4 \times 10^{-6} \frac{10^3 \text{ l}}{\frac{1}{60} \text{ min}} = 0,44 \text{ l/min}$$

Este caudal puede compararse con el del corazón de una persona adulta, que en reposo es de unos 5 l/min.

Ejemplo. Por una manguera de agua de jardín circula un caudal de $0,25 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$. La manguera termina en un pitorro con un diámetro de 4,0 mm. ¿A qué velocidad sale el agua de la manguera?

$$Q = S \times v = (\pi \times 2 \times 10^{-3})^2 \times v$$

$$v = \frac{0,25 \times 10^{-3}}{3,9 \times 10^{-5}} = 6,4 \text{ m/s}$$

13.2.2 Ecuación de Bernouilli

La ecuación de Bernouilli describe la dinámica de un fluido en una conducción, al relacionar la presión, que es la fuerza impulsora del movimiento del fluido, con su velocidad. Para ello, utiliza el principio de conservación de la energía mecánica, afirmando que el trabajo mecánico que se realiza desde el exterior sobre el fluido es igual al incremento de su energía mecánica. Nótese que se supone, implícitamente, que no existe transferencia de calor del fluido con el exterior, lo cual es una aproximación correcta en la mayoría de los casos, ya que suele ser mucho más lento el proceso de transmisión del calor que el del flujo. Tampoco existe disipación de calor en el seno del fluido, ya que no hay viscosidad.

La figura 13.15 presenta un esquema de una conducción de fluido en dos momentos diferentes: antes y después del paso de una pequeña cantidad de fluido. Como se ve en la figura, la conducción tiene sección variable y también altura variable. El fluido circula de izquierda a derecha.

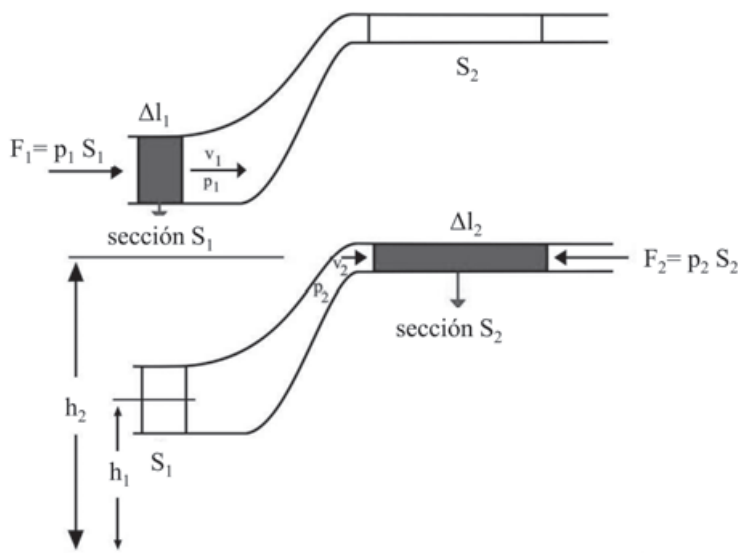


Fig. 13.15. Esquema para la obtención de la ecuación de Bernouilli. En la figura superior, el fluido entra en el tubo por la acción de la presión p_1 . En la figura inferior, la misma cantidad de fluido sale del tubo contra la acción de la presión p_2 . La energía mecánica del fluido se mantiene durante el flujo.

Veamos en primer lugar qué trabajo se realiza sobre el fluido desde fuera. Consideraremos el desplazamiento del fluido por los elementos de longitud Δl_1 a la entrada y Δl_2 a la salida. Estas longitudes son, en principio, distintas, ya que las velocidades de entrada y salida del fluido son, en general, distintas. Como se supone que estos elementos de longitud son tan suficientemente pequeños como se desee, puede considerarse que la presión, la velocidad y la sección se mantienen constantes a lo largo de cada uno de ellos.

La presión en la sección S_1 , por la que entra el fluido, es p_1 . Como se ha visto al estudiar el primer principio de la Termodinámica, el trabajo mecánico realizado desde el exterior para desplazar el cilindro de fluido de longitud Δl_1 es:

$$W_1 = -p_1 \times \Delta V_1 = -p_1 \times S_1 \times \Delta l_1 \quad (13.12)$$

Para que esta masa de fluido se desplace la distancia Δl_1 es preciso que se desplace el fluido de toda la conducción, y en la salida se mueva la distancia Δl_2 . Nótese que como efecto de todo el proceso se puede considerar que el único resultado neto ha sido la entrada de un cilindro de fluido por S_1 y la salida de otro cilindro por S_2 , ya que todo el fluido situado en medio está en las mismas condiciones antes y después.

Para el análisis que se está realizando es equivalente que la presión externa sea realizada por un émbolo que empuja al fluido o por una porción del fluido que empuja a la adyacente.

En la sección S_2 del tubo inferior, el fluido recorre en este proceso una distancia Δl_2 contra una presión p_2 . El trabajo lo realiza el fluido contra el exterior, de modo que tiene signo contrario al anterior. Será, por tanto:

$$W_2 = p_2 \times \Delta V_2 = p_2 \times S_2 \times \Delta l_2 \quad (13.13)$$

El trabajo neto es la suma algebraica de ambos. En la figura se ha representado el sentido de las fuerzas debidas a la presión: F_1 en el sentido de avance del fluido y F_2 en sentido contrario.

Veamos ahora el incremento de energía mecánica que se produce en el sistema como resultado de este proceso. El balance neto es un incremento de la energía total E_{Tot} de la masa de fluido que ha pasado de la situación del cilindro de la izquierda a la situación del cilindro de la derecha. La energía total es la suma de la energía interna E , la energía cinética E_{cin} y la energía potencial gravitatoria U . Sin embargo, la energía interna E permanece constante, ya que según el primer principio de la Termodinámica (9.2):

$$\Delta E = Q - W$$

y en esta situación la transferencia de calor Q es nula y el trabajo de expansión W del fluido es también nulo, porque el fluido es incompresible.

En realidad, lo que ocurre es que el fluido del cilindro de la izquierda avanza un poco y que una porción de fluido sale por la derecha, pero el balance de energía global del sistema es igual al que se acaba de describir. La masa de fluido de cada cilindro es igual al volumen del cilindro multiplicado por la densidad del fluido:

$$m = V \times \rho = S \times \Delta l \times \rho \quad (13.14)$$

Se utilizan ahora las fórmulas usuales de Mecánica para la energía potencial gravitatoria U en la superficie terrestre y para la energía cinética E_{cin} . El incremento de energía total es:

$$\Delta E_{Tot} = U_2 - U_1 + E_{cin2} - E_{cin1} = m_2 gh_2 - m_1 gh_1 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 - \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad (13.15)$$

Igualaremos ahora el trabajo neto realizado desde el exterior sobre el fluido a su incremento de energía mecánica, teniendo en cuenta que:

$$\Delta E_{Tot} = -(W_1 + W_2)$$

$$p_1 \times S_1 \times \Delta l_1 - p_2 \times S_2 \times \Delta l_2 = m_2 gh_2 - m_1 gh_1 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 - \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad (13.16)$$

Reagrupando términos:

$$p_1 \times S_1 \times \Delta l_1 + m_1 gh_1 + \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = p_2 \times S_2 \times \Delta l_2 + m_2 gh_2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (13.17)$$

Nótese que los dos miembros de la ecuación son análogos, difiriendo en que el primer miembro se refiere al fluido situado en S_1 y el segundo al situado en S_2 .

Sustituyamos en esta ecuación los valores (13.14) de las masas que se han deducido antes:

$$p_1 S_1 \Delta l_1 + S_1 \Delta l_1 \rho gh_1 + \frac{1}{2} S_1 \Delta l_1 \rho v_1^2 = p_2 S_2 \Delta l_2 + S_2 \Delta l_2 \rho gh_2 + \frac{1}{2} S_2 \Delta l_2 \rho v_2^2 \quad (13.18)$$

Todos los sumandos de esta ecuación contienen el producto $S_1 \Delta l_1$ o el producto $S_2 \Delta l_2$. Estos productos son el volumen de fluido que se ha movido en la entrada y en la salida. Al ser el fluido incompresible, estos dos volúmenes son iguales. Así, puede dividirse por ellos todos los sumando de la ecuación anterior, y se obtiene:

$$p_1 + \rho gh_1 + \frac{1}{2} \rho_1 v_1^2 = p_2 + \rho gh_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (13.19)$$

Esta es la *ecuación de Bernouilli*. Teniendo en cuenta que las dos secciones que se han utilizado para su deducción se han elegido arbitrariamente, se puede expresar como una ecuación de conservación:

$$p + \rho gh + \frac{1}{2} \rho v^2 = \text{constante} \quad (13.20)$$

La ecuación de Bernouilli indica que en cualquier punto de un tubo de fluido la suma de estos tres términos es constante.

13.2.3 Algunas aplicaciones de la ecuación de Bernouilli

Diferencias de presión en función de la profundidad

Veamos en primer lugar el caso de un líquido en reposo. Haciendo v_1 y v_2 igual a cero en la expresión (13.19) y reordenando, se obtiene:

$$p_1 - p_2 = \rho g(h_2 - h_1) \quad (13.21)$$

Esta es la misma ecuación (13.3) que se había deducido anteriormente de la diferencia de presiones debida a la diferencia de alturas en un fluido en reposo. Antes se dedujo de consideraciones estáticas y ahora, como un caso particular de la dinámica del flujo del fluido.

Fórmula de Torricelli

Considérese ahora la situación representada en la figura 13.16, en la que un líquido sale del recipiente que lo contiene a través de un pequeño orificio lateral practicado en el mismo y a una profundidad h por debajo de la superficie.

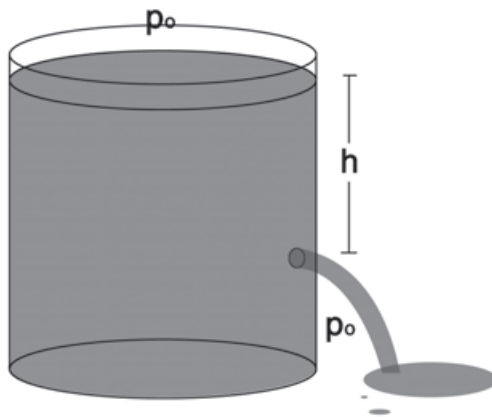


Fig. 13.16. Torricelli encontró la fórmula que expresa la velocidad con la que sale un líquido de un recipiente por un pequeño orificio de la pared del mismo.

La ecuación de Bernoulli se aplica en este caso en los siguientes términos. Se considera como primera sección la superficie libre del fluido y como segunda sección el orificio. La presión en ambas secciones es la misma, ya que es igual a la presión atmosférica externa p_0 , con la que ambas secciones están en contacto. La velocidad de salida por el orificio pequeño es v , mientras que la velocidad de la superficie libre es aquella con la que baja el nivel del fluido. Como la superficie superior es mucho mayor que la sección del pequeño orificio de salida, la velocidad con que desciende la superficie debido a la salida de líquido es despreciable frente a v y la consideramos nula en la ecuación (13.19). Si tomamos el origen de alturas en el orificio pequeño, la ecuación de Bernoulli se reduce en este caso a:

$$p_0 + \rho gh + 0 = p_0 + 0 + \frac{1}{2} \rho v^2$$

$$\frac{1}{2} \rho v^2 = \rho gh \quad (13.22)$$

Despejando la velocidad de salida por el orificio, resulta:

$$v = \sqrt{2gh} \quad (13.23)$$

Ésta es la *fórmula de Torricelli*. Nótese que el resultado obtenido es el mismo que cuando se calculó en Mecánica la velocidad con que llega al suelo en la superficie de la Tierra un objeto que se deja caer desde una altura h con velocidad inicial nula. Sin embargo, en este caso el fluido que sale por el orificio no ha caído desde la superficie, sino que sale empujado por la presión que ejerce sobre él el fluido circundante. Se puede explicar que el resultado sea

el mismo con un razonamiento análogo al que se ha empleado para deducir la ecuación de Bernoulli. El efecto neto del proceso es como si una parte del líquido situado en la superficie saliese por el orificio. Por tanto, la variación neta de energía potencial del líquido que sale por el agujero es la que corresponde a la diferencia de energía potencial entre la superficie y el agujero, igual que cuando se deja caer un objeto.

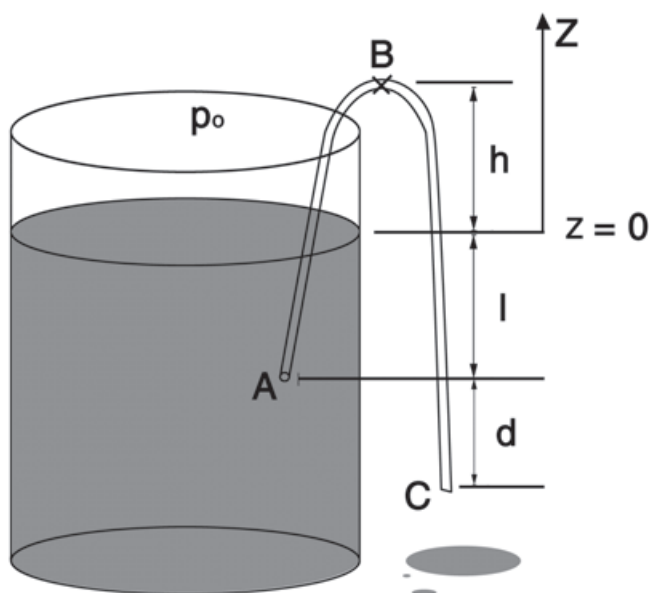


Fig. 13.17. El sifón es un tubo que puede utilizarse para que un líquido fluya salvando cierta altura, sin necesidad de utilizar una bomba. En el representado en la figura, el líquido sube por el sifón desde el punto A hasta el punto B y desciende hasta el punto C, por donde sale al exterior. Nótese que, en este proceso, el líquido ha subido una altura h por encima de su superficie libre.

Observación. El sifón. Se denomina sifón a un dispositivo como el de la figura 13.17, que sirve para trasvasar un líquido de un recipiente a otro salvando una cierta altura. Su funcionamiento se basa nuevamente en la ecuación de Bernoulli y en un razonamiento análogo al utilizado para la fórmula de Torricelli. Supongamos que el tubo de la figura está completamente lleno del mismo líquido de la cubeta. En el extremo A, sumergido en el líquido, la presión excede a la atmosférica en el valor debido a la altura de líquido que tiene encima. En el extremo libre del tubo la presión es la atmosférica, menor que la anterior. Esta diferencia de presiones impulsa al fluido hacia el exterior a pesar de la altura que tiene que salvar. La altura máxima que puede salvar el fluido depende de su densidad, análogamente a lo que ocurre con el manómetro. En el caso del agua es de unos 10 m, más la altura a la que esté sumergido el extremo del tubo en el agua. En el caso del

mercurio, sería de 760 mm más la profundidad del extremo sumergido. Los sifones se utilizan frecuentemente para el suministro de agua y el riego.

Tomando como altura de referencia la de la superficie libre del líquido, puede aplicarse la ecuación de Bernoulli (13.19) a los dos extremos A y C del tubo:

$$p_A + \rho g(-l) + 0 = p_C + \rho g(-l - d) + \frac{1}{2} \rho v_C^2$$

Además, la presión en el punto A puede expresarse en función de la altura de líquido que tiene encima y de la presión atmosférica p_0 mediante la relación (13.3):

$$p_A = p_0 + \rho g l$$

Sustituyendo el valor de p_A en la expresión anterior, resulta:

$$p_0 = p_C + \rho g(-l - d) + \frac{1}{2} \rho v_C^2$$

$$v_C^2 = 2g(l + d)$$

obteniéndose finalmente el valor de la velocidad de salida del fluido por el extremo libre C del tubo. Nótese que este valor de la velocidad es igual al de la fórmula de Torricelli de la sección anterior. Para que $v_C^2 > 0$ debe verificarse que $l + d > 0$, es decir, el punto C tiene que estar por debajo de la superficie libre del líquido en el recipiente. Por otra parte, aplicando la ecuación de Bernoulli a los puntos A y B:

$$p_A + \rho g(-l) + 0 = p_B + \rho g h + \frac{1}{2} \rho v_B^2$$

$$p_0 = p_B + \rho g h + \frac{1}{2} \rho v_B^2$$

Además, si el líquido llega hasta el punto B, se cumple necesariamente que:

$$p_B > 0 \quad \text{y} \quad v_B^2 > 0$$

de donde:

$$p_0 \geq \rho g h \quad \Rightarrow \quad h \leq \frac{p_0}{\rho g}$$

es la altura máxima que salva el sifón. Si el líquido es agua, sustituyendo su densidad en la última expresión resulta que la altura máxima es aproximadamente de 10 m.

El funcionamiento del sifón depende de las condiciones iniciales. En la disposición presentada en la figura 13.17 es necesario que el tubo se coloque ya lleno de líquido, o utilizar algún procedimiento externo para que se llene de líquido al principio, como puede ser succionar desde el extremo abierto. En esas condiciones el líquido fluye según acabamos de describir. Si, por el contrario, el tubo se coloca sin líquido no se produce ningún efecto. Ello se debe a que las diferencias de presión que impulsan su funcionamiento se transmiten a través del líquido contenido en el tubo.

El efecto Venturi

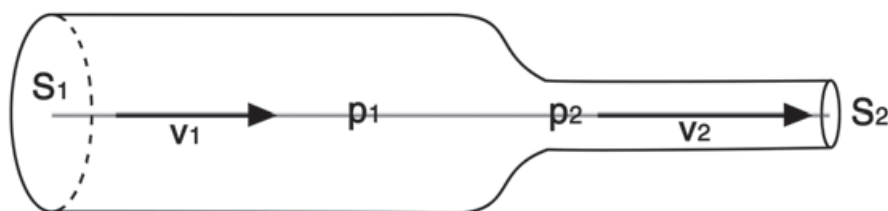


Fig. 13.18. El efecto Venturi es la disminución de la presión de un fluido cuando aumenta su velocidad. En la figura se representa un tubo cuya sección disminuye en la dirección del flujo (de izquierda a derecha). Como consecuencia de la ecuación de continuidad, la velocidad v_2 es mayor que v_1 y, por tanto, el efecto Venturi indica que la presión p_2 es menor que p_1 .

Vamos a examinar ahora la dependencia de la presión en función de la velocidad del fluido, en un tubo horizontal de sección variable como el representado en la figura 13.18.

Como la altura es la misma a lo largo de la conducción, los términos ρgh que representan la energía potencial gravitatoria en la ecuación de Bernoulli (13.19) son iguales en los dos miembros y se anulan. La igualdad queda en la forma:

$$p_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = p_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (13.24)$$

o, alternativamente:

$$p + \frac{1}{2} \rho v^2 = \text{constante} \quad (13.25)$$

Esta ecuación indica que, si en una sección de una tubería aumenta la velocidad, disminuye la presión en dicha sección. Recíprocamente, al disminuir la velocidad en una sección, aumenta la presión en ella. Esta propiedad tiene consecuencias muy importantes. El efecto Venturi es el fundamento de la sustentación de aves, insectos y aviones en el aire, como se describe en el capítulo siguiente.

Sin embargo, veamos antes que resulta algo paradójica. Supongamos que un fluido circula por un tubo horizontal que se estrecha progresivamente. La ecuación de continuidad indica que, al disminuir la sección del tubo, aumenta su velocidad. La ecuación (13.24) del efecto Venturi indica que, como consecuencia, disminuye la presión. El efecto neto es que a menor sección, menor presión en el fluido, lo cual no era fácilmente esperable. La intuición sugiere, más bien, que en un estrechamiento de una conducción, como por ejemplo, el pitorro de una manguera, aumenta la presión del líquido, lo cual no es correcto.

Cuando el flujo no es horizontal, pero en el fluido se producen grandes variaciones de velocidad, el efecto Venturi es más relevante que el efecto de la altura y la fórmula anterior se puede utilizar con buena aproximación. En caso de duda, debe aplicarse la ecuación completa de Bernoulli.

En la figura 13.19 se representa un dispositivo basado en una combinación del efecto Venturi y del manómetro de Torricelli, denominado *venturímetro*. En una conducción de líquido de sección variable se han colocado dos tubos verticales en sendas secciones, conectados a la conducción. Por cada tubo sube una columna de líquido, cuya altura es proporcional a la diferencia de presión entre la del líquido en la conducción y la presión externa, que podemos suponer que es la presión atmosférica p_0 (13.3).

$$p_1 = p_0 + \rho g h_1$$

$$p_2 = p_0 + \rho g h_2$$

y, por tanto, restando la primera ecuación de la segunda, se obtiene:

$$p_2 - p_1 = \rho g (h_2 - h_1) \quad (13.26)$$

La velocidad depende de la sección de la conducción según la ecuación (13.10) de continuidad:

$$v_1 S_1 = v_2 S_2$$

de donde, elevando esta expresión al cuadrado y despejando, se obtiene:

$$v_2^2 = \frac{S_1^2}{S_2^2} v_1^2 \quad (13.27)$$

Sustituyendo las expresiones (13.26-27) en la ecuación de Venturi (13.25) y dividiendo por la densidad ρ resulta finalmente:

$$\frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{S_1}{S_2} \right)^2 \right] v_1^2 = g(h_2 - h_1)$$

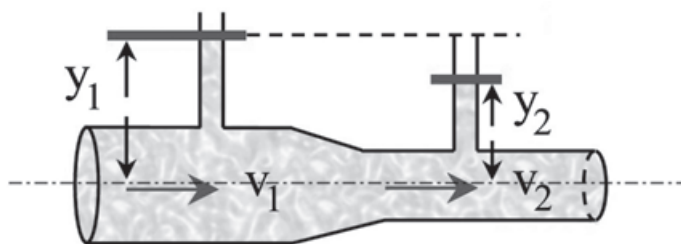


Fig. 13.19. El venturímetro es un dispositivo que, gracias al efecto Venturi, mide diferencias de presión en una conducción de fluido. Ello permite calcular el caudal en distintas secciones de la conducción o, alternativamente, los cambios de sección.

De modo que, según los casos, este instrumento puede servir para medir la velocidad del líquido en la conducción y, por tanto, el caudal, cuando se conocen ambas secciones, o para medir la sección de un trozo de la misma, a partir de los datos de una sección de referencia.

El funcionamiento de un pulverizador de líquido como el de la figura 13.20 se basa en el efecto Venturi. Al presionar el bulbo elástico, el aire fluye por el tubo horizontal y, debido al estrechamiento, en ese punto el valor de la presión pasa a ser inferior al atmosférico. Ello provoca que el líquido ascienda por el tubo, impulsado por la diferencia de presiones entre el vaso y el estrechamiento. Al llegar el líquido al estrechamiento, es pulverizado por la corriente de aire que continúa saliendo del bulbo.

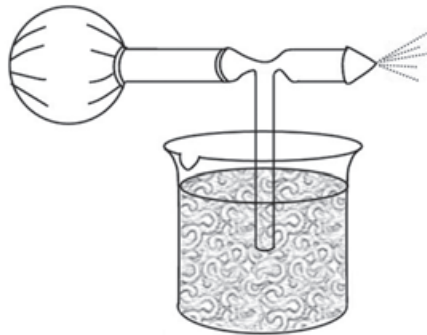


Fig. 13.20. Un pulverizador doméstico funciona gracias al efecto Venturi. Al presionar la pera elástica, el aire pasa por la zona estrecha, aumentando su velocidad y disminuyendo su presión. La presión atmosférica sobre la superficie de la vasija es ahora mayor que en la zona estrecha, por lo que dicha presión impulsa el líquido hacia el estrechamiento, donde es pulverizado por el flujo de aire.

13.3 Ejercicios propuestos

Ejercicio 13.1 Un elevador hidráulico tiene dos émbolos de radios 1,50 y 25 cm. ¿Qué fuerza debe aplicarse al émbolo pequeño para elevar un automóvil de 1.000 kg de masa?

Sol.: 35,2 N

Ejercicio 13.2 Una jeringuilla hipodérmica tiene una sección transversal de $2,0 \text{ cm}^2$ y la aguja una sección de $0,50 \text{ mm}^2$. ¿Qué fuerza mínima debe ejercerse sobre el émbolo de la jeringuilla para inyectar fluido en una vena en la que la presión manométrica es 10 mmHg?

Sol.: 0,27 N

Ejercicio 13.3 Un tapón de corcho está flotando en el agua. Sabiendo que la densidad del corcho es $\rho = 250 \text{ kg/m}^3$, ¿qué fracción del volumen del corcho está sumergida?

Sol.: 1/4

Ejercicio 13.4 En una balanza hidrostática se mide el peso de una muestra sumergida en agua y resulta 23 N. El peso de dicha muestra medido en el aire es de 40 N. ¿Cuál es su densidad?

Sol.: 2.350 kg/m^3

Ejercicio 13.5 El tablero de una mesa tiene unas dimensiones de $90 \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$. ¿Al peso de qué masa equivale la fuerza que ejerce la atmósfera sobre la superficie superior de la mesa?

Sol.: 5.560 kg

Ejercicio 13.6 En una jirafa erguida la altura desde el corazón hasta el cerebro es 2,50 m. La sangre procedente del corazón debe entrar en su cerebro con una presión manométrica de 50,0 mmHg. ¿Cuál es a) la presión manométrica de la sangre a la salida del corazón, b) la presión absoluta en ese punto?

Sol.: a) 245 mmHg b) 1.005 mmHg = 1,32 atm

Ejercicio 13.7 En la pared de un depósito de agua hay un agujero de 4,00 cm² de sección a 5,00 m por debajo de la superficie del líquido. ¿Qué fuerza hay que hacer sobre un tapón para que no salga el agua?

Sol.: 19,6 N

Ejercicio 13.8 En un embalse destinado a la producción de energía eléctrica la altura desde la superficie del agua hasta las turbinas generadoras es de 50 m. ¿Qué cantidad máxima de energía puede suministrarse por cada metro cúbico de agua?

Sol.: 490 kJ

Ejercicio 13.9 Un automóvil sufre un accidente y cae en un lago hasta una profundidad de 12 m. Suponiendo que la superficie de la puerta es de 0,80 m², ¿qué fuerza debe ejercer el conductor para abrirla?

Sol.: 94.000 N

Ejercicio 13.10 Por una tubería horizontal fluye agua a una velocidad de 3,0 m/s bajo una presión de 2,0 atm. a) ¿Cuál es la velocidad de flujo cuando el radio de la tubería se reduce a la mitad? b) ¿Cuál es la presión del agua en el tramo estrecho de la tubería? c) ¿Cuál es la relación entre el caudal de agua en el tramo ancho y en el tramo estrecho?

Sol.: a) 12 m/s b) 1,3 atm c) El caudal es el mismo

Ejercicio 13.11 Una vivienda tiene un techo de 150 m² de superficie. ¿Qué fuerza ejerce un viento de 40 m/s de velocidad sobre el techo por el efecto Venturi?

Sol.: 120.000 N

Ejercicio 13.12 Por un tubo de 1,0 cm de radio circula agua a una velocidad de 1,0 m/s, a una presión de 2,0 atm. Después de una bifurcación la altura del tubo aumenta en 1,0 m, respecto a su situación anterior, y su radio se reduce a 0,50 cm. ¿Cuál es la presión del agua en el tubo en esta última situación?

Sol.: 1,83 atm

13.4 Referencias

- Aguilar Gutiérrez, Miguel. *Biomecánica: la Física y la Biología*. CSIC, 2000
- Alexander, R.M. *Locomotion of animals*. Blackie, 1982
- Bligh, J.; Clousley-Thompson, J.L. y Macdonald, A.G. *Environmental Physiology of Animals*. Blackwell, 1976
- Glashow, S. L. *From alchemy to quarks*. Brooks/Cole, 1993
- Guyton, A.C. *Tratado de Fisiología Médica*. Importecnica, 1977
- Ladd Prosser, P. *Environmental and Metabolic Animal Physiology*. Wiley-Liss, 1991
- Landau, L.D. *Curso de Física General*. Mir, 1984
- Landau, L.D. *Mecánica de fluidos*. Reverté, 1986
- Patton, H.D.; Fuchs, A.F.; Hille, B.; Scher, A.M. y Steiner, R. *Textbook of Physiology*. Saunders, 1989
- Randall, D.; Burggreen, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998
- Savéliev, I.V. *Curso de Física General*. Mir, 1989
- <http://www.artehistoria.com>

Capítulo 14. El flujo viscoso: la circulación sanguínea y el vuelo

14.1 Flujo de un fluido viscoso

Hasta ahora se han estudiado las propiedades de los fluidos ideales. Se ha comprobado que la ecuación de Bernouilli, que describe el flujo de fluidos ideales, permite comprender las características esenciales del movimiento de un fluido en muchas situaciones de interés. También explicará cuestiones de tanta trascendencia como la sustentación de los animales voladores y de los aviones, que examinaremos más adelante. La circulación sanguínea en las grandes arterias y venas de los mamíferos se comporta prácticamente como la de los fluidos ideales, aunque no es el caso en los vasos más pequeños.

Sin embargo, todos los fluidos se mueven realmente con rozamiento, que en este caso recibe el nombre de viscosidad. La primera manifestación de la viscosidad es que el movimiento del fluido cesa gradualmente cuando desaparecen las causas del movimiento, en lugar de continuar con velocidad uniforme. El rozamiento tiene además otros efectos. Las fuerzas de rozamiento no son conservativas y, por tanto, la energía mecánica del movimiento se disipa como calor en el propio fluido. Para deducir la ecuación de Bernouilli se establecía el balance entre las energías que intervienen en el flujo del fluido, suponiendo que se conservaban. Por tanto, cuando la energía disipada por rozamiento es apreciable frente a la energía asociada al movimiento del fluido, la ecuación de Bernouilli deja de ser aplicable. Así, en la circulación sanguínea, especialmente por arterias y venas pequeñas, han de tenerse en cuenta los efectos viscosos.

El coeficiente de viscosidad ya se ha definido en el capítulo 12, de modo que aquí sólo se requiere su generalización para cualquier fluido. Después de ello, se examinará el efecto de la viscosidad sobre el flujo por tubos. Se describen los tipos de flujo viscoso: laminar y turbulento. Finalmente, se

aplican estas ideas al sistema circulatorio de los mamíferos y al vuelo y la natación de los animales.

14.1.1 El coeficiente de viscosidad de un fluido

Definición. El coeficiente de viscosidad ya ha sido definido en la sección 12.13 para el caso de un gas ideal. Ahora generalizamos aquella definición para cualquier clase de fluido y, en especial, para los líquidos. Para ello, se considera la disposición experimental esquematizada en la figura 14.1 para un líquido.

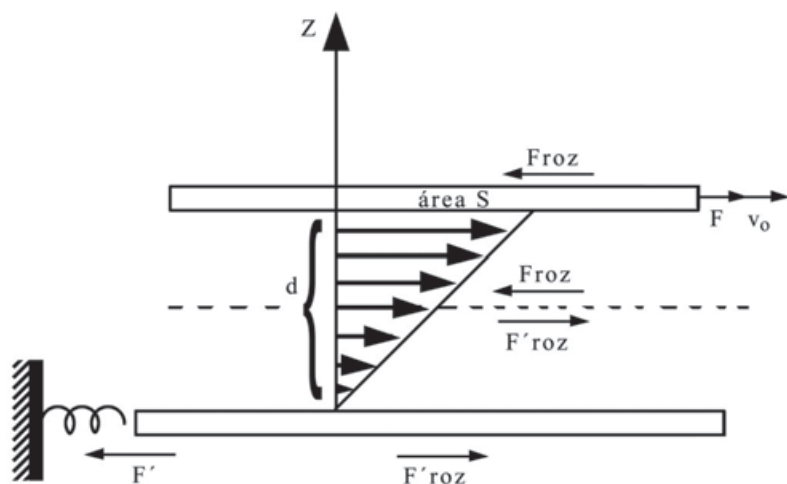


Fig. 14.1. Disposición experimental empleada para definir la viscosidad de un fluido situado entre dos láminas sólidas. La lámina superior se mueve con velocidad $\vec{v}_0$ y el fluido ejerce una fuerza $\vec{F}_{roz}$ sobre ella, que se opone a su movimiento. La lámina inferior se mantiene en reposo y sobre ella actúa una fuerza igual y opuesta a $\vec{F}_{roz}$. Los demás detalles figuran en el texto.

En un líquido se disponen dos placas sólidas paralelas entre sí, una en el fondo y otra sobre la superficie libre del líquido. La anchura y longitud de las placas es muy superior a la distancia d entre ellas. La placa inferior está fija, mientras que la superior, de superficie S , se mueve con cierta velocidad constante $\vec{v}_0$, paralelamente a la inferior. La experiencia muestra que, para mover la placa superior a velocidad constante, es necesario aplicar sobre ella una fuerza $\vec{F}$ constante. Dado que la placa superior no está acelerándose, la fuerza $\vec{F}$ se equilibra con otra fuerza igual y de sentido contrario que actúa también sobre la placa. Esta última es la fuerza de rozamiento del fluido y la denotamos por $\vec{F}_{roz}$. Experimentalmente se obtiene que esta fuerza es proporcional al módulo de la velocidad v_0 , al área S de la placa superior e inversamente proporcional a la distancia d entre ellas. Estas dependencias de

la fuerza de rozamiento se corresponden con la intuición, ya que es lógico pensar que cuanto mayor sea la velocidad de una placa con respecto a la otra, mayor es la fricción. Otro tanto ocurre si la superficie de contacto es mayor y, finalmente, si aumenta la separación entre las placas, debe disminuir el rozamiento, ya que será menor la velocidad relativa entre las láminas de fluido. Así, se puede expresar el módulo de la fuerza de rozamiento como:

$$F_{roz} = \eta \frac{v_0}{d} S \quad (14.1)$$

donde η es el correspondiente coeficiente de proporcionalidad, que depende de la naturaleza del fluido y de su estado. Se denomina coeficiente de viscosidad o, simplemente, viscosidad del fluido.

En particular, η varía ampliamente con la temperatura del fluido. En el capítulo 12 se demostró también que η aumenta con la temperatura en el caso de un gas diluido. En el caso de los líquidos el comportamiento es el contrario: la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura. Esto es una indicación de que el mecanismo microscópico que produce el rozamiento en líquidos y gases es distinto.

Unidades del coeficiente de viscosidad

Se obtienen las dimensiones de la viscosidad, despejándola en la fórmula anterior, a partir de las dimensiones de magnitudes ya conocidas:

$$[\eta] = \left[\frac{F_{roz} d}{v_0 S} \right] = \frac{MLT^{-2}L}{LT^{-1}L^2} = ML^{-1}T^{-1}$$

Las dimensiones son de masa por unidad de longitud y por unidad de tiempo. Estas dimensiones se corresponden también con las de presión multiplicada por tiempo.

En el sistema SI la unidad de viscosidad es el **Poiseuille (PI)**:

$$1 PI = 1 kg m^{-1} s^{-1} = 1 Pa s$$

Un Poiseuille es, por tanto, el coeficiente de viscosidad de un fluido que opone una fuerza de 1 N al movimiento de una placa con una velocidad relativa de 1 m/s respecto de otra placa paralela separada 1 m de la primera.

En tratados antiguos se utiliza también la unidad del sistema CGS, que se denomina **poise (P)**.

La equivalencia entre ambas es la siguiente:

$$1 PI = 10^3 g \times 10^{-2} cm^{-1} \times 1 s^{-1} = 10 gcm^{-1}s^{-1} = 10 P$$

14.1.2 Propiedades de la fuerza viscosa

Al moverse la placa superior, la placa inferior también sufre la acción de una fuerza de rozamiento $\vec{F}_{roz}$, igual y de sentido opuesto a la que actúa sobre la placa superior. Para mantener la placa inferior en reposo ha de aplicarse una fuerza $-\vec{F}$, igual y opuesta a la anterior. En la figura 14.1 se representa la placa inferior sujeta por un resorte que permite medir el valor de esta fuerza, que es igual en módulo a la de rozamiento.

En suma, al desplazar la placa superior, ésta ejerce una fuerza viscosa sobre la placa inferior, transmitida por el fluido, en el sentido de impulsar su movimiento. Recíprocamente, la placa inferior ejerce una fuerza viscosa, transmitida por el fluido en el sentido de frenar el movimiento de la placa superior.

Veamos ahora lo que ocurre con el movimiento del fluido. Podemos dividir mentalmente el fluido en láminas paralelas a las placas. La lámina más próxima a la placa superior va a la misma velocidad v_0 que la placa, como si estuviese pegada a ella. La lámina de líquido más próxima a la placa inferior está en reposo, también como adherida a ella. El resto de las láminas de fluido tienen velocidades intermedias, como describe el perfil de velocidades que se observa en la gráfica.

Si ahora consideramos las fuerzas que se ejercen entre dos láminas adyacentes de fluido, se observa que la lámina inferior de fluido ejerce una fuerza de rozamiento que frena la lámina superior y la superior ejerce una fuerza igual y de sentido contrario sobre el fluido de la lámina inferior. La fuerza de rozamiento y el coeficiente de viscosidad que se han descrito no sólo afectan al movimiento de la placa sólida superior respecto de la inferior, sino también al movimiento de cada lámina de fluido respecto de las adyacentes.

En el caso de placas muy extensas en comparación con la distancia entre ellas, puede demostrarse que las velocidades de las láminas de fluido siguen una ley lineal en función de la altura z , como se observa en la gráfica. Tomando el origen de alturas en la placa inferior, la velocidad en función de la altura será:

$$v(z) = \frac{v_0}{d} z \quad (14.2)$$

Nótese que esta ley cumple que la velocidad es cero junto a la placa inferior en $z = 0$ y v_0 junto a la placa superior en $z = d$, tal como se había mencionado más arriba. De la fórmula anterior se deduce, derivando v con respecto a z :

$$\left| \frac{dv}{dz} \right| = \frac{v_0}{d} \quad (14.3)$$

Se toma el módulo en el primer miembro, ya que el segundo siempre es positivo, mientras que el signo de la derivada depende de que se suponga que se desplaza la placa superior o la inferior. En nuestro caso hemos supuesto que $dv / dz > 0$, pero el movimiento de la placa superior puede producirse en sentido contrario. Sustituyendo esta expresión en la fórmula (14.1), con la que se definió el coeficiente de viscosidad, se obtiene:

$$F_{roz} = \eta \left| \frac{dv}{dz} \right| S \quad (14.4)$$

Esta última fórmula muestra que la fuerza de rozamiento depende del ritmo de variación de la velocidad con la distancia transversal al movimiento, es decir, del gradiente de velocidades. La expresión (14.4) puede generalizarse cuando la variación de la velocidad transversal en el fluido no es lineal, como veremos posteriormente.

En esta discusión de las propiedades de la viscosidad nos hemos referido a líquidos, porque resulta más fácil visualizar las situaciones consideradas, pero todo lo anterior es igualmente válido para gases.

A continuación se presenta una tabla con los valores del coeficiente de viscosidad de algunas sustancias. Nótese que la variación con la temperatura de la viscosidad del agua y la del aire sigue tendencias opuestas. Obsérvese también que la viscosidad del agua y del mercurio son bastante parecidas a temperatura ambiente, cuando suele pensarse que la viscosidad del segundo es muy superior a la de la primera. Esta idea intuitiva está más basada en el concepto de densidad que en el de viscosidad. En un líquido no existe ninguna relación directa entre la densidad y el coeficiente de viscosidad. Ya se describió en el capítulo 12 que la viscosidad de un gas ideal no depende de su presión, lo cual es igualmente sorprendente.

Tabla 14.1. Coeficiente de viscosidad η de algunas sustancias		
Fluido	Temperatura (°C)	Viscosidad (Poiseuilles)
Agua	0	$1,792 \times 10^{-3}$
	20	$1,005 \times 10^{-3}$
	37	$0,695 \times 10^{-3}$
	60	$0,469 \times 10^{-3}$
	100	$0,284 \times 10^{-3}$
Aceite	38	$3,4 \times 10^{-2}$
Acetona	25	$3,16 \times 10^{-4}$
Etanol	20	$1,20 \times 10^{-3}$
Glicerina	20	1,49
Mercurio	20	$1,55 \times 10^{-3}$
Sangre	20	$3,015 \times 10^{-3}$
	37	$2,084 \times 10^{-3}$
Plasma sanguíneo	20	$1,810 \times 10^{-3}$
	37	$1,257 \times 10^{-3}$
Aire	0	$1,71 \times 10^{-5}$
	20	$1,81 \times 10^{-5}$
	37	$1,87 \times 10^{-5}$
	60	$2,00 \times 10^{-5}$
	100	$2,18 \times 10^{-5}$
Vapor de agua	100	$1,25 \times 10^{-5}$

14.1.3 Tipos de movimiento de los fluidos: laminar y turbulento

Existen dos regímenes muy distintos en el movimiento de un fluido viscoso, que se denominan laminar y turbulento. El flujo laminar corresponde a la situación considerada al definir el coeficiente de viscosidad. El fluido se mueve como si estuviese subdividido en láminas, que mantienen su forma en el tiempo. El flujo laminar es estacionario, de modo que en cada punto del espacio la velocidad del fluido no cambia con el tiempo, y se produce para

pequeñas velocidades y cuando el fluido no encuentra obstáculos, especialmente con formas angulosas. Por ejemplo, cuando un río fluye lentamente por el valle, el régimen de movimiento es laminar. Un objeto flotante situado junto a la orilla prácticamente no se mueve. Es fácil comprobar, observando los objetos que flotan, que la velocidad es mayor en el centro del cauce que más cerca de las orillas. Los objetos flotantes se mueven durante largas distancias a la misma distancia de la orilla, como si fuesen por una pista. Estas pistas son las láminas de fluido.

Cuando aumenta la velocidad, el flujo se convierte en turbulento. Las láminas se mezclan continuamente, se forman remolinos y el flujo deja de ser estacionario. El aspecto de cada porción de fluido cambia continuamente con el tiempo. En un instante se forma un remolino en cierto lugar y al instante siguiente desaparece y se forma en otro sitio. Los torrentes de montaña son un ejemplo de flujo turbulento.

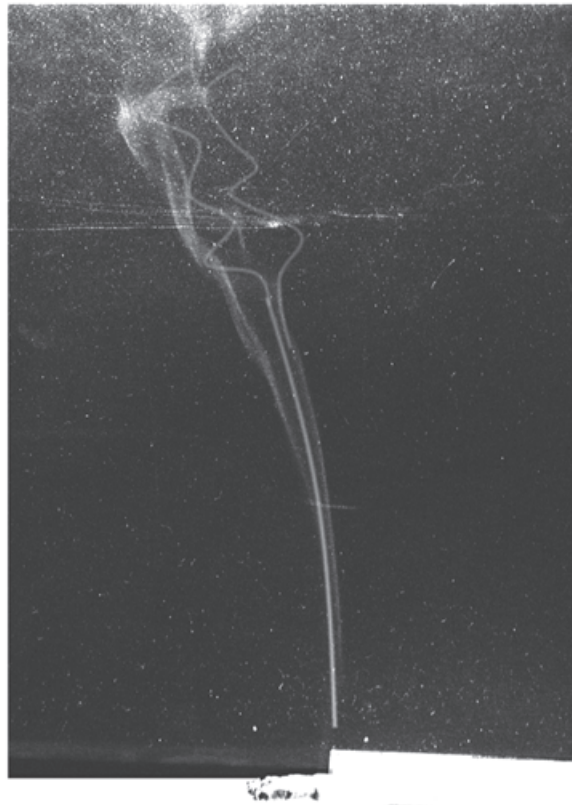


Fig. 14.2. El humo de este cigarrillo comienza su ascenso en régimen laminar. Más arriba el flujo se vuelve turbulento, debido a la diferencia de velocidad entre el centro y el perímetro de la columna de humo.

Como veremos, en la circulación sanguínea se dan los dos casos, según las circunstancias.

Hemos dicho que la transición de flujo laminar a flujo turbulento en un fluido depende de la velocidad. El científico británico Osborne Reynolds (1842-1912) descubrió que también depende de la viscosidad y de la densidad del fluido. Encontró que cuando un fluido circula por un tubo se puede predecir si el flujo será laminar o turbulento, según el valor que tome la magnitud sin dimensiones, llamada número de Reynolds N_R . En el caso de un tubo de sección circular,

$$N_R = \frac{\rho v r}{\eta} \quad (14.5)$$

siendo ρ la densidad del fluido, v la velocidad, η la viscosidad y r el radio del tubo.

Cuando el número de Reynolds sobrepasa un cierto valor crítico, aproximadamente igual a 1.100, el flujo cambia de régimen, de laminar a turbulento. En la práctica, el número de Reynolds depende de la forma del tubo y el establecimiento de la turbulencia es, por su propia naturaleza, inestable. De modo que se puede asegurar que el flujo es laminar si el número de Reynolds es menor que 1.000 y que el flujo es turbulento si el número de Reynolds es mayor que 1.300. Para valores intermedios, el flujo puede cambiar de régimen inesperadamente. Nótese que en algunos textos se define el número de Reynolds en función del diámetro del tubo. En este caso, el valor crítico es de, aproximadamente, 2.200 y el resto de valores se obtienen multiplicando también por dos.

El flujo turbulento disipa más energía en forma de calor que el laminar. Por ello, los automóviles y aviones se diseñan con el propósito de que el flujo que provocan sea lo más laminar posible.

14.1.4 Flujo de un fluido viscoso por un tubo: fórmula de Poiseuille

Cuando un fluido ideal circula por un tubo horizontal de sección constante, la ecuación de Bernouilli (13.20) indica que la presión es la misma en cualquier sección del mismo. Sin embargo, cuando el fluido es viscoso, su presión cambia a lo largo de la conducción, debido a la disipación de energía que provoca el rozamiento. En esta sección se describe la *fórmula de Poiseuille*, que relaciona la variación de presión en el tubo con la longitud y la sección del mismo.

En textos más especializados se deduce la ley de variación de la velocidad del fluido con la distancia desde el centro a la pared para cada sección transversal del tubo

Se supone que un fluido con coeficiente de viscosidad η circula en régimen laminar por un tubo circular de radio R . Por analogía con la situación estudiada anteriormente con las dos placas, la velocidad del fluido será nula junto a las paredes del tubo y máxima en el centro. Se supone también que el flujo es estacionario, es decir, que la velocidad del fluido en un punto del tubo no cambia con el tiempo.

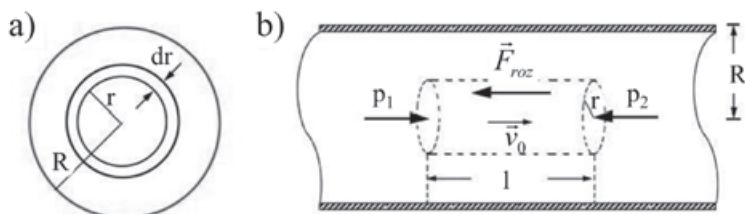


Fig. 14.3. Parámetros que intervienen en la fórmula de Poiseuille del flujo viscoso por un tubo. (a) Sección transversal del tubo en la que se ha seleccionado un anillo de anchura dr . (b) Porción cilíndrica de fluido de radio r , que avanza impulsado por la presión p_1 contra la acción de la presión p_2 .

Se obtiene mediante un cálculo sencillo que el valor de la velocidad v_0 en el eje del tubo es:

$$v_0 = v(0) = \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta l} R^2 \quad (14.6)$$

y que el perfil de velocidades en la sección transversal del tubo tiene la forma:

$$v(r) = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (14.7)$$

Esta ecuación es la de una parábola centrada en el eje del tubo. El perfil de velocidades en el tubo debido al flujo viscoso laminar es el representado en la figura 14.4.a.

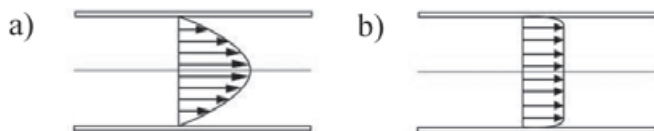


Fig. 14.4. (a) Perfil parabólico de velocidades en el flujo en régimen laminar de un fluido viscoso por un tubo cilíndrico. (b) Si el régimen del flujo es turbulento, se determina experimentalmente que, salvo en la proximidad de los bordes del cilindro, el perfil transversal de velocidades medias es plano.

En el caso de flujo turbulento el cálculo no se puede realizar analíticamente. Sin embargo, experimentalmente se obtiene una solución bastante sencilla. El perfil de velocidades es el que se representa en la figura 14.4.b.: en la proximidad de las paredes del tubo la velocidad media varía mucho más rápidamente que en el caso de flujo laminar. En cambio, en el resto del tubo la velocidad media es prácticamente constante.

Sigamos ahora considerando que el flujo es laminar. Para calcular el caudal Q se considera el flujo de fluido en un anillo de radio r y espesor dr . En todos los puntos de este anillo la velocidad del fluido es la misma, suponiendo que su anchura dr es suficientemente pequeña. El área del anillo es $2\pi r dr$ y el caudal infinitesimal dQ , que circula por el anillo, es el producto de esta área por la velocidad del fluido en los puntos del anillo, que es la que figura en la expresión (14.7). De acuerdo con ello,

$$dQ = v(r)2\pi r dr = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) 2\pi r dr$$

El caudal total se obtiene integrando esta expresión desde el centro del tubo, donde $r = 0$, hasta las paredes, donde $r = R$:

$$Q = \int_0^R v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) 2\pi r dr = 2\pi v_0 \left[\frac{R^2}{2} - \frac{1}{R^2} \frac{R^4}{4} \right]_0^R = \frac{1}{2} \pi R^2 v_0 = \frac{1}{2} S v_0 \quad (14.8)$$

Observación. La ecuación de continuidad en fluidos viscosos. En el capítulo 13 se ha obtenido la ecuación de continuidad (13.11) para fluidos ideales.

$$Q = Sv = \text{constante}$$

Sin embargo, la ecuación de continuidad tiene validez más general, ya que es una consecuencia de la conservación de la masa. En el flujo de un fluido viscoso e incompresible, basta sustituir la velocidad v en una sección de área S , por la velocidad media $\langle v \rangle$ en esa sección, con lo que se obtiene:

$$Q = S \langle v \rangle = \text{constante} \quad (14.9)$$

Comparando esta expresión con la ecuación (14.8) del caudal en un tubo, se obtiene que la velocidad media para un perfil parabólico de velocidades es:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{2} v_0 \quad (14.10)$$

es decir, la mitad de la velocidad que tiene el fluido en el centro del tubo.

El caudal Q que se ha obtenido con la ecuación anterior se puede expresar de forma más conveniente sustituyendo en dicha ecuación el valor que se obtuvo en la expresión (14.6) para v_0 , y el valor del área S como πR^2 y resulta la **fórmula de Poiseuille**:

$$Q = \frac{(p_1 - p_2)\pi R^4}{8\eta l} \quad (14.11)$$

Veamos algunas consecuencias de esta ecuación. Consideremos que el coeficiente de viscosidad η es constante para un fluido determinado y también que el radio R del tubo permanece constante. Recordando que el caudal Q es constante, por cumplirse la ecuación de continuidad, la fórmula de Poiseuille indica que la diferencia de presión entre dos secciones separadas por una distancia l es proporcional a esa distancia. A esta diferencia de presiones,

$$p_1 - p_2 = \frac{8\eta l Q}{\pi R^4} \quad (14.12)$$

se le denomina **caída de presión**, ya que la presión disminuye con la longitud de tubo, en el sentido de avance del fluido. Esta caída de presión se debe a la viscosidad. En el caso de un fluido ideal, la caída de presión en un tubo horizontal de radio constante es cero, según se deriva de la ecuación de Bernouilli. En un fluido viscoso, por el contrario, la energía mecánica asociada a la presión se va disipando en forma de calor debido al rozamiento y, por tanto, disminuye. En la figura 14.5 se representa una disposición experimental en la que se aprecia esta diferencia de comportamiento, medida con venturímetros.

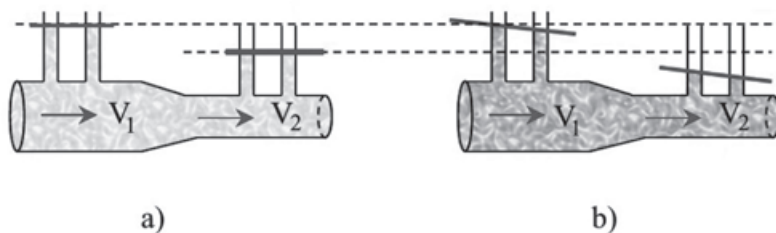


Fig. 14.5. Las presiones en un tubo horizontal que contiene un fluido en movimiento se analizan mediante venturímetros. (a) Fluido ideal: de acuerdo con la ecuación de Bernouilli hay una disminución de presión cuando el tubo se estrecha y la velocidad del fluido aumenta, pero la presión no cambia si se mantiene la velocidad, es decir, si el diámetro del tubo es constante. Nótese que la altura de los venturímetros es la misma en cada pareja de tubos que miden puntos con la misma velocidad. (b) Fluido viscoso: debido al trabajo efectuado por el fluido contra las fuerzas viscosas, disminuye la presión aunque la sección sea constante. Por ello, la altura disminuye en los venturímetros situados en zonas de diámetro constante, aunque la velocidad sea constante.

La fórmula de Poiseuille también permite conocer cómo varían los parámetros del fluido cuando cambia el radio de la conducción. Examinaremos dos casos.

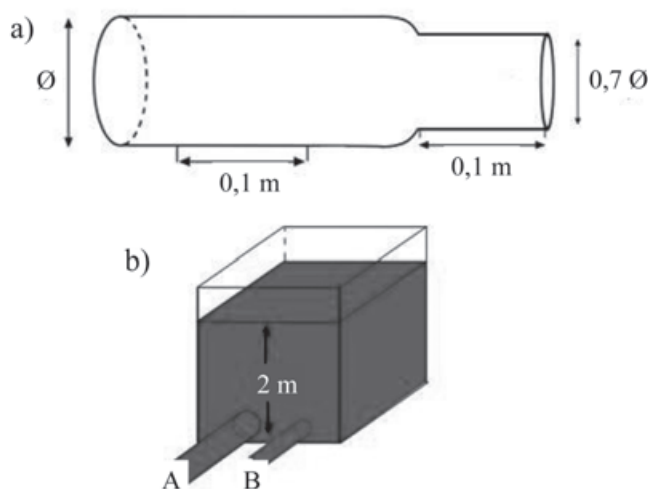


Fig. 14.6. Consecuencias de la ley de Poiseuille. (a) Tubo de sección variable en serie o, lo que es lo mismo, un tubo de sección decreciente. (b) Dos tubos de distinta sección salen en paralelo de un depósito de fluido.

En el esquema superior de la figura 14.6 se considera un tubo que cambia de sección. Como el tubo es continuo, el caudal Q ha de ser constante. Por tanto, la fórmula de Poiseuille (ecuación [14.11]) indica que para longitudes de tubo iguales, si disminuye el radio del tubo, aumenta la caída de presión y viceversa. Además, estas variaciones son proporcionales a la cuarta potencia del radio, por lo que las variaciones de caída de presión son muy grandes aunque los cambios de radio sean pequeños.

El segundo caso corresponde al esquema inferior de la figura. Ahora se tienen dos tubos de distinto diámetro, que no están unidos. En cambio, la presión a la entrada y la presión a la salida es la misma para ambos tubos. En esta situación lo que interesa es conocer la diferencia entre el caudal de un tubo y otro. La variación de caudal es nuevamente proporcional a la cuarta potencia del radio.

La fórmula de Poiseuille sirve también para medir el coeficiente de viscosidad η de un fluido. Haciéndolo pasar por un capilar de diámetro conocido y midiendo el caudal y la caída de presión se obtiene el coeficiente η .

Ejemplo. Cálculo de la caída de presión debida a la viscosidad en tubos de distintos diámetros (figura 14.6a). Los datos del problema son aplicables

a una pequeña arteria, de radio 1 mm y longitud 10 cm, por la que circula un caudal de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$. Según la tabla 14.1, la viscosidad η de la sangre a 37°C es $2,1 \times 10^{-3} \text{ PI}$.

a) La caída de presión es (ecuación [14.12]):

$$p_i - p_f = \frac{8Q\eta l}{\pi R^4} = \frac{8 \times 2,5 \times 10^{-6} \times 2,1 \times 10^{-3} \times 0,1}{\pi (1 \times 10^{-3})^4} = 1.337 \text{ Pa}$$

$$1337 \text{ Pa} = \frac{1325}{101 \times 10^3} \approx 0,0132 \text{ atm} = 0,0132 \times 760 \approx 10 \text{ mmHg}$$

b) Veamos ahora cuál es la caída de presión en la misma longitud de arteriola si el radio de ésta se reduce a un 70 % de su valor inicial. Nótese que el caudal es el mismo que en el apartado anterior, porque se trata de una conducción continua.

$$p_i - p_f = \frac{8 \times 2,5 \times 10^{-6} \times 2,1 \times 10^{-3} \times 0,1}{\pi (0,7 \times 10^{-3})^4} \approx 5.570 \text{ Pa} \approx 0,0551 \text{ atm} \approx 41,9 \text{ mmHg}$$

El resultado indica que una reducción del 30 % del diámetro de la arteria provoca una caída de presión más de cuatro veces superior. La formación de placas de grasa en las arterias (arterioesclerosis) disminuye su diámetro útil y produce este efecto.

Ejemplo. Examinemos la situación representada en la figura 14.6b. Un depósito de agua para riego tiene una altura de 2 m de líquido por encima de las salidas de desagüe. El riego puede realizarse mediante dos mangueras de 10 m de longitud, siendo 1 cm el radio de una de ellas y 0,3 cm el de la otra. Según la tabla 14.1 el coeficiente de viscosidad del agua a 20°C es $1,0 \times 10^{-3} \text{ PI}$. ¿Qué caudal de agua sale por cada una de las mangueras?

En este caso, la presión de entrada del agua en cada una de las mangueras es la misma, la presión hidrostática debida a la altura de líquido en el depósito. Según lo visto en el capítulo anterior (sección 13.1), una columna de dos metros de agua produce una presión hidrostática de unas 0,2 atm, de modo que la presión en la entrada de los desagües es 1,2 atm. La presión a la salida de las mangueras también es igual para ambas, la presión del entorno, 1,0 atm. Puede ahora utilizarse directamente la ecuación de Poiseuille (14.11) para calcular el caudal, una vez expresados los datos en el sistema SI. En el primer caso ($R = 1 \text{ cm}$):

$$Q = \frac{(p_1 - p_2)\pi R^4}{8\eta l} = \frac{0,2 \times 10^5 \pi (10^{-2})^4}{8 \times 1,0 \times 10^{-3} \times 10} \approx 7,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} = 7,8 \text{ l/s}$$

En el segundo caso ($R = 0,3 \text{ cm}$), se obtiene:

$$Q = \frac{0,2 \times 10^5 \pi (3 \times 10^{-3})^4}{8 \times 1,0 \times 10^{-3} \times 10} \approx 6,4 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} = 0,064 \text{ l/s}$$

Nótese que una manguera con un tercio de diámetro proporciona un caudal unas cien veces inferior.

14.1.5 Variación de la velocidad media del fluido

En un tubo, la fórmula de Poiseuille se puede expresar en función de la velocidad media $\langle v \rangle$, en lugar de en función del caudal Q . Teniendo en cuenta que $Q = S \langle v \rangle$ (14.9), y que el área S de la sección transversal del tubo es $S = \pi R^2$, a partir de la fórmula (14.11) de Poiseuille se obtiene:

$$\langle v \rangle = \frac{(p_1 - p_2)R^2}{8\eta l} \quad (14.13)$$

Se deduce, por tanto, que la velocidad media es proporcional a la caída de presión y al cuadrado del radio.

Definición. Resistencia al flujo de un tubo.

Es conveniente definir una nueva magnitud llamada la resistencia al flujo, que juega un papel en hidrodinámica análogo al que juega la resistencia eléctrica en los circuitos eléctricos. La fórmula de Poiseuille en su forma (14.12) muestra que, a igualdad del resto de los factores, la caída de presión en un tubo es proporcional al caudal. El factor de proporcionalidad es lo que definimos como resistencia al flujo R_f . Sustituyendo en dicha expresión (14.12), se obtiene:

$$(p_1 - p_2) = \frac{8\eta l}{\pi R^4} Q = R_f Q \quad \Rightarrow \quad R_f = \frac{(p_1 - p_2)}{Q}$$

Así, en el caso de flujo viscoso laminar por un tubo, la resistencia al flujo es igual a:

$$R_f = \frac{8\eta l}{\pi R^4} \quad (14.14)$$

Cuando el flujo por el tubo es turbulento, la fórmula anterior carece de validez y la resistencia al flujo se determina experimentalmente.

Puede apreciarse en la misma expresión (14.14) que, cuando la viscosidad es nula, la resistencia al flujo también se anula. Ello está de acuerdo con el hecho de que el flujo de fluidos ideales se produce sin disipación de energía, como se ha comentado anteriormente.

Unidades.

Las dimensiones físicas de la resistencia al flujo son de una presión dividida por un caudal:

$$[R_f] = \frac{[p]}{[Q]} = \frac{\frac{MLT^{-2}}{L^2}}{\frac{L^3}{T}} = ML^{-4}T^{-1}$$

En la práctica se utiliza la unidad que se deriva de la definición, es decir, unidades de presión divididas por unidades de caudal, que en el sistema SI son $\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$. En los textos de Fisiología suele emplearse la presión en mmHg o torr y el volumen en cm^3 . La unidad correspondiente de resistencia al flujo es el torr s cm^{-3} . La equivalencia entre ambas es la siguiente:

$$1 \text{ torr s cm}^{-3} = \frac{101 \times 10^3}{760} \text{ Pa s} \frac{1}{10^{-6} \text{ m}^3} = 1,33 \times 10^8 \text{ Pa s m}^{-3}$$

14.1.6 Consumo de energía en un tubo

Se puede calcular sin dificultad el consumo de energía debido al rozamiento del fluido en su movimiento. Este consumo de energía es igual, lógicamente, a la energía necesaria para mantener el flujo, y la potencia necesaria para dicho mantenimiento será igual a la energía consumida por unidad de tiempo.

Supongamos que un fluido fluye por un tubo de longitud l y sección S , en el que la caída de presión es $(p_1 - p_2)$, y la velocidad media $\langle v \rangle$. La energía necesaria para mantener el flujo es el trabajo mecánico realizado desde el entorno sobre el fluido, que es igual a la fuerza neta F , que actúa sobre el fluido, multiplicada por el desplazamiento d . La fuerza y el desplazamiento son vectores con la misma dirección y sentido, la del movimiento del fluido y, por ello, el trabajo mecánico se reduce al producto de sus módulos. La fuerza neta es igual a la caída de presión multiplicada por la superficie S . Por tanto, la potencia disipada P se puede poner en la forma:

$$P = \frac{Fd}{t} = \frac{(p_1 - p_2)Sd}{t} = (p_1 - p_2)S \langle v \rangle = (p_1 - p_2)Q \quad (14.15)$$

donde se ha tenido en cuenta que el desplazamiento d por unidad de tiempo es la velocidad media, y el producto de la velocidad media por el área de la sección de tubo es el caudal Q .

En cuanto a las unidades, si se utilizan las del sistema SI, con la caída de presión en pascals y el caudal en metros cúbicos por segundo, la potencia resulta en vatios (W).

Se puede utilizar la definición de resistencia al flujo R_f enunciada en el apartado anterior, para expresar la potencia disipada en función de dicha resistencia. Por ejemplo, si se elimina el caudal Q de la ecuación (14.15) de la potencia, sustituyéndolo por el valor dado por la definición de resistencia al flujo:

$$Q = \frac{(p_1 - p_2)}{R_f} \quad (14.16)$$

resulta, para la potencia disipada, en función de la caída de presión y de la resistencia al flujo:

$$P = \frac{(p_1 - p_2)^2}{R_f} \quad (14.17)$$

Análogamente, se puede expresar la potencia como:

$$P = R_f Q^2 \quad (14.18)$$

14.2 El sistema circulatorio de los animales

Los animales y plantas cuyo tamaño es igual o inferior a 1 mm, aproximadamente, incorporan y procesan sus nutrientes mediante difusión directa. Sin embargo, para los organismos más complejos, de mayor tamaño, la difusión no permite alcanzar ritmos suficientes de transporte de materiales (véase la sección 12.5). En estos organismos ha evolucionado un sistema circulatorio para transportar los gases de la respiración, los nutrientes, los productos de desecho y otros materiales a todas las zonas del organismo. En buen número de animales, ese vehículo es la sangre, un tejido complejo que contiene muchos tipos de células especializadas. Además de encargarse del transporte de múltiples sustancias, la sangre desempeña un papel esencial en muchas funciones fisiológicas.

En las plantas superiores el transporte se realiza mediante la savia. El movimiento de la savia tiene una relación muy estrecha con las propiedades de las disoluciones y los efectos superficiales y se estudia en el capítulo siguiente.

En esta sección se considera principalmente el sistema circulatorio de los mamíferos y, en particular, el humano. Además, se hace alguna referencia a los sistemas circulatorios de otros animales.

Existen dos clases principales de sistema circulatorio: abierto y cerrado. Muchos invertebrados poseen un sistema circulatorio abierto, en el que la sangre, bombeada por el corazón, se vacía, a través de una arteria, en una cavidad denominada *hemocele*, que constituye buena parte del volumen corporal. La *hemolinfa*, que es como se denomina a la sangre en este caso, baña directamente los tejidos en el hemocele sin circular por capilares. Estos sistemas se caracterizan por tener presiones arteriales manométricas muy reducidas, de 4 a 10 *mmHg*. En la figura 14.7 se representa el sistema circulatorio abierto de un cangrejo y de una almeja, así como el sistema cerrado de un cefalópodo. Los animales con circulación abierta tienen una capacidad muy limitada para alterar la velocidad y la distribución del flujo sanguíneo, por lo que el consumo de oxígeno en sus tejidos ha de mantenerse a niveles muy moderados y estables.

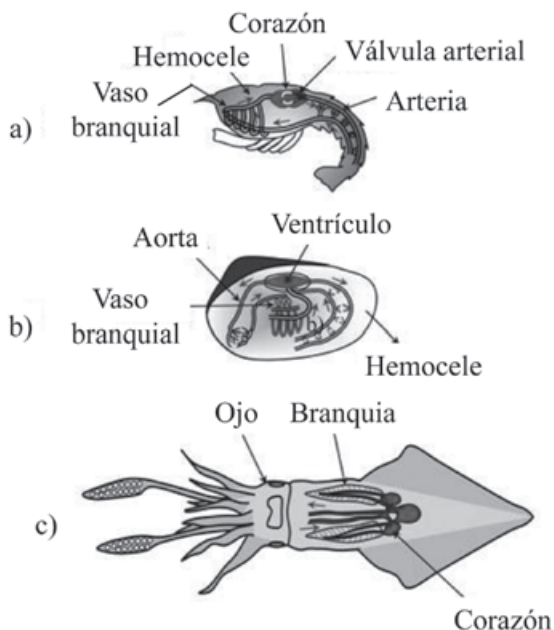


Fig. 14.7. La mayoría de los invertebrados tiene circulación sanguínea abierta, que desemboca en el hemocele. (a) Circulación sanguínea abierta de un langostino. (b) Circulación abierta de una almeja. (c) En cambio, los cefalópodos tienen circulación cerrada. Adaptada de Eckert *et al.* (1998).

Los insectos poseen un sistema circulatorio abierto, pero no dependen de él para el transporte de oxígeno, ya que adicionalmente han desarrollado un sistema traqueal por el que se produce el transporte directo de los gases a los tejidos a través de tubos llenos de aire que evitan el contacto con la sangre. Esto les permite tener una tasa de metabolismo aeróbico muy superior a la de otros animales con sistema circulatorio abierto.

Por su parte, todos los vertebrados, y algunos invertebrados, como los cefalópodos, tienen un sistema circulatorio cerrado. La sangre fluye en un circuito continuo de tubos desde el corazón, por las arterias, los capilares y las venas de vuelta al corazón. El volumen sanguíneo en circulación suele ser del 5 % al 10 % del volumen corporal, mucho menor que en los sistemas abiertos, que puede llegar al 40 %.

El sistema circulatorio de los mamíferos, como el del hombre, representado esquemáticamente en la figura 14.8, consta de un sistema que transporta sangre rica en oxígeno, otro por el que circula la sangre más pobre en oxígeno y más rica en dióxido de carbono, y el sistema linfático.

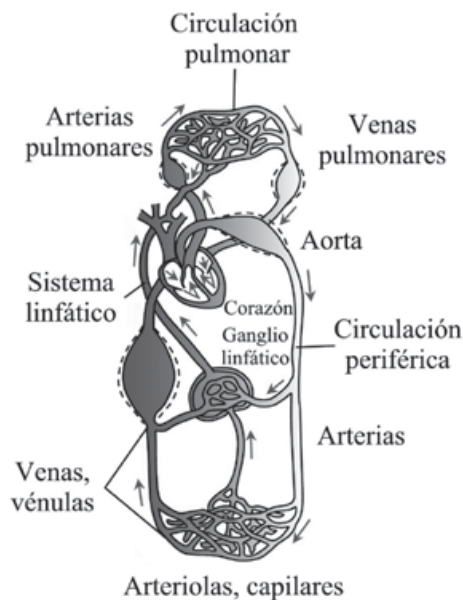


Fig. 14.8. Circulación cerrada de los mamíferos, con el corazón dividido en dos mitades: pulmonar y periférica. En tono claro se muestran los vasos con sangre rica en oxígeno y en tono oscuro los vasos con sangre rica en anhídrido carbónico. El sistema linfático, en tono intermedio, retorna al sistema sanguíneo el líquido que se filtra durante la circulación al espacio extracelular.

En la circulación cerrada el corazón es el órgano propulsor principal de la sangre. La sangre sale del corazón por las arterias y entra por las venas. Además,

el corazón está completamente dividido en dos para propulsar dos subsistemas: el pulmonar y el periférico, este último también denominado gran circulación. En realidad, es como si los mamíferos tuviesen dos corazones integrados en el mismo órgano.

La sangre recoge el oxígeno en los pulmones y entra en el corazón por la vena pulmonar. El corazón impulsa esta sangre oxigenada a través de la arteria aorta y abastece a todos los órganos mediante el sistema arterial periférico, que termina en unos finos capilares en contacto con los tejidos celulares. Buena parte del oxígeno transportado por la sangre pasa de los capilares sanguíneos a las células. Éstas, a su vez, expulsan a la sangre los productos del metabolismo, principalmente anhídrido carbónico y agua. Esta sangre pobre en oxígeno es transportada por el sistema periférico venoso hasta la vena cava, por la que entra en el corazón. El ciclo se completa con el transporte de sangre desoxigenada desde el corazón hasta los pulmones a través de la arteria pulmonar y con el retorno al corazón desde los pulmones de la sangre oxigenada, por la vena pulmonar.

A veces se denomina sangre arterial a la rica en oxígeno y sangre venosa a la desoxigenada, pero debe subrayarse que esta denominación es confusa porque sólo es válida en el sistema periférico. En el sistema pulmonar, por el contrario, la sangre que circula por las venas es rica en oxígeno. El criterio correcto es denominar arterias a los vasos por los que sale la sangre del corazón y venas a aquellos por los que entra.

La circulación de la sangre en el organismo es impulsada por diferencias de presión. El corazón actúa como una bomba hidráulica que incrementa la presión de la sangre que recibe, para impulsarla a los pulmones y a los tejidos. Su actividad se rige por latidos controlados eléctricamente que consisten en sucesiones de contracciones, denominadas *sístoles*, y dilataciones, denominadas *diástoles*. Mediante las sístoles la sangre es expulsada del corazón y mediante las diástoles es atraída hacia él. Un sistema interno de válvulas permite que ambos procesos no interfieran entre sí.

El sistema arterial está a presión más elevada que el sistema venoso. En el sistema periférico, esta presión obliga a la sangre oxigenada a circular por los capilares. Los capilares están en contacto con todos los tejidos y sus paredes son muy finas, lo que permite unas elevadas tasas de transferencia de materiales con las células, principalmente por difusión. Los animales con circulación cerrada pueden incrementar el aporte de oxígeno a los tejidos muy rápidamente, lo que les permite tener momentos de actividad muy intensa. Por otro lado, la elevada presión del sistema arterial provoca una continua filtración de líquido hacia los tejidos que, en los vertebrados, vuelve al sistema sanguíneo a través del sistema linfático.

En el sistema pulmonar, la presión arterial obliga a la sangre a circular por los capilares de los alveolos pulmonares (véase la sección 15.2), donde vuelve a cargarse de oxígeno. Más adelante veremos que la presión del sistema arterial pulmonar es notablemente más reducida que la del sistema arterial periférico.

14.2.1 Presiones en el sistema circulatorio

El sistema circulatorio de un mamífero consta de una serie de tubos que se van ramificando en tubos más pequeños. En la figura 14.8 se representa un esquema muy simplificado de la circulación de una persona.

La sangre oxigenada sale del corazón por la arteria aorta, que pronto se divide en las llamadas arterias principales, que se dirigen a los diferentes órganos del cuerpo, donde se dividen nuevamente en arteriolas que, a su vez, se dividen en los capilares que están en contacto con los distintos tejidos corporales. Los tubos por los que circula la sangre se hacen cada vez más estrechos, pero su número crece tanto que la suma de secciones transversales aumenta progresivamente desde la aorta hasta los capilares.

Ejemplo. Veamos esta cuestión numéricamente. El caudal de sangre oxigenada que sale del corazón de un adulto en reposo es, aproximadamente, de 5 l/min. El volumen de sangre en todo el cuerpo es de unos cinco litros, de modo que, aproximadamente, cada minuto toda la sangre completa un circuito por el cuerpo. Expresado en las unidades de uso común en Fisiología, el caudal indicado es $5.000 \text{ cm}^3/60 \text{ s} = 83 \text{ cm}^3/\text{s}$. El radio de la arteria aorta es de 9 mm y, por tanto, su sección resulta $\pi (0,9 \times 10^{-2})^2 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Puede ahora calcularse la velocidad media de la sangre en este conducto mediante la ecuación de continuidad (14.9). Puede omitirse, de momento, la circulación pulmonar, debido a que sólo supone una pequeña corrección en los flujos circulatorios. Despejando la velocidad media $\langle v \rangle$, y expresando los datos en unidades SI, resulta:

$$\langle v \rangle_{aorta} = \frac{Q}{S} = \frac{83 \times 10^{-6}}{2,5 \times 10^{-4}} = 0,33 \text{ m/s}$$

Al ramificarse la aorta en las arterias principales, cada una de éstas tiene una sección mucho más pequeña, del orden típicamente de 10^{-5} m^2 , pero la suma de las secciones de todas ellas es $2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, mucho mayor que la de la aorta, de modo que, de acuerdo con la ecuación de continuidad, la velocidad media disminuye:

$$2,5 \times 10^{-4} \times 0,33 = 2,0 \times 10^{-3} \langle v \rangle_{arteria}$$

de donde resulta:

$$\langle v \rangle_{arteria} = \frac{2,5 \times 10^{-4} \times 0,33}{2,0 \times 10^{-3}} = 4,1 \times 10^{-2} \text{ m/s}$$

Nótese que se esperaría que la velocidad aumentase en las arterias más pequeñas, de acuerdo con la ecuación de continuidad. Se produce, sin embargo, el efecto contrario, debido a que al ramificarse un vaso en otros más pequeños, la sección total de los vasos aumenta.

En la tabla siguiente se dan los valores de las secciones totales y las velocidades medias en las arteriolas y en los capilares. Nótese que en estos últimos la velocidad es de sólo 0,33 mm/s. Esta lentitud del flujo en los conductos que circulan por los tejidos permite que dé tiempo a producirse la difusión de gases disueltos, de nutrientes y de otras sustancias entre las células y la sangre.

Tabla 14.2. Velocidad de la sangre en los vasos		
	Sección total (m ²)	Velocidad (m/s)
Arteria aorta	$2,0 \times 10^{-3}$	0,33
Arterias principales	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-2}$
Arteriolas	$3,0 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-3}$
Capilares	$2,5 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-4}$

Los radios de cada vaso son muy variables. Las arterias principales varían de algún milímetro a varias décimas de milímetro. Las arteriolas tienen radios comprendidos entre unos 50 y 100 μm y los capilares más finos pueden tener 2 μm de radio.

Ejemplo. Veamos cuál es la caída de presión arterial en un capilar de 2 mm de longitud y 2 μm de radio. La tabla 14.2 indica que la velocidad media de la sangre en el capilar es 0,33 mm/s = $3,3 \times 10^{-4}$ m/s. Según la tabla 14.1 de coeficientes de viscosidad, la η de la sangre es a 37 °C $2,084 \times 10^{-3}$ Pa s. Se puede aplicar directamente la ecuación (14.13) de la velocidad media de un fluido viscoso en un tubo, obtenida más arriba:

$$\langle v \rangle = \frac{(p_1 - p_2)R^2}{8\eta l}$$

$$p_1 - p_2 = \frac{8\eta l \langle v \rangle}{R^2} = \frac{8 \times 2,084 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-3} \times 3,3 \times 10^{-4}}{(2 \times 10^{-6})^2} = 2,75 \times 10^3 \text{ Pa}$$

igual a 20,6 mmHg.

Calculemos también cuál es el número de capilares de esta persona, supuestos todos iguales al anterior. Para ello, veamos primero cuál es el caudal Q de sangre por el capilar. El caudal por un tubo (14.9) es igual a la sección S multiplicada por la velocidad media $\langle v \rangle$:

$$q = S \langle v \rangle = \pi (2 \times 10^{-6})^2 \times 3,3 \times 10^{-4} = 4,1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s} = 4,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Ahora, el caudal total Q_T del corazón, que se ha citado más arriba, de $83 \text{ cm}^3/\text{s}$ será igual al caudal de un capilar, multiplicado por el número N de capilares. Despejando N , se obtiene:

$$N = \frac{Q_T}{q} = \frac{83 \text{ cm}^3/\text{s}}{4,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}} = 2,0 \times 10^{10}$$

El resultado es veinte mil millones de capilares, consistente con el hecho de que los capilares tienen que llegar a todas las células del cuerpo.

Veamos ahora cuál es la distribución de presiones en el sistema circulatorio de una persona. En Fisiología se utiliza normalmente como magnitud de medida la presión manométrica y como unidad el mmHg. En lo que sigue utilizaremos este criterio. En el sistema circulatorio pulmonar la presión media de salida por la arteria pulmonar es de 13 mmHg y la de llegada de 0 mmHg. En el sistema periférico la presión media de salida por la arteria aorta es de 100 mmHg y la de llegada por la vena cava, de 0 mmHg. La cuestión de la variación cíclica de estas presiones se examina más adelante. Recuérdese que nos estamos refiriendo todo el tiempo a presiones manométricas y, por tanto, las presiones absolutas de la sangre son superiores en una atmósfera (760 mmHg) a las expresadas. Puede decirse que estamos hablando de sobrepresiones en comparación con la atmosférica. Así, la presión absoluta de salida del corazón por la aorta es realmente 860 mmHg y la de llegada al corazón 760 mmHg. El hecho de que la presión sanguínea no sea inferior a la presión atmosférica en ninguna zona del sistema circulatorio asegura que en el caso de una incisión, la sangre tienda a salir por ella, en lugar de permitir la entrada de aire. La distribución de presiones en el sistema circulatorio no es en absoluto uniforme. En el sistema periférico, la sobrepresión se acumula esencialmente en la parte arterial y es muy reducida en la venosa. Por el contrario, en el sistema pulmonar la distribución es más uniforme y aproximadamente la mitad de sobrepresión se acumula en la zona arterial y la otra mitad en la venosa.

Al estudiar el flujo de un fluido viscoso por un tubo se ha constatado que es imprescindible que la presión sea mayor a la entrada que a la salida. Dicho

de otro modo, se produce necesariamente una caída de presión a lo largo del tubo. Consideremos, en primer lugar, el caso de una persona adulta, tumbada y en reposo. La caída de presión en la aorta, de apenas 1 mmHg , es muy pequeña, debido a su gran radio (ecuación [14.12]). La aorta se subdivide en las arterias principales, bastante más largas y estrechas, donde la caída de presión es de 15 mmHg . Por tanto, la sangre entra en estos conductos con una presión manométrica de 99 mmHg y sale con 84 mmHg . La mayor caída de presión del circuito, de 54 mmHg , se produce en las arteriolas. Finalmente, en los capilares, la caída de presión es de unos 20 mmHg . Nótese que la suma de estas caídas de presión es 90 mmHg . De modo que la sangre llega al final del circuito arterial con una presión manométrica de sólo 10 mmHg . Con esta presión comienza a circular la sangre por el circuito venoso periférico. En la figura 14.9 se representa un esquema de las caídas de presión y las velocidades de flujo de la sangre en el sistema periférico, así como de la sección total de los vasos, en cada porción del sistema periférico.

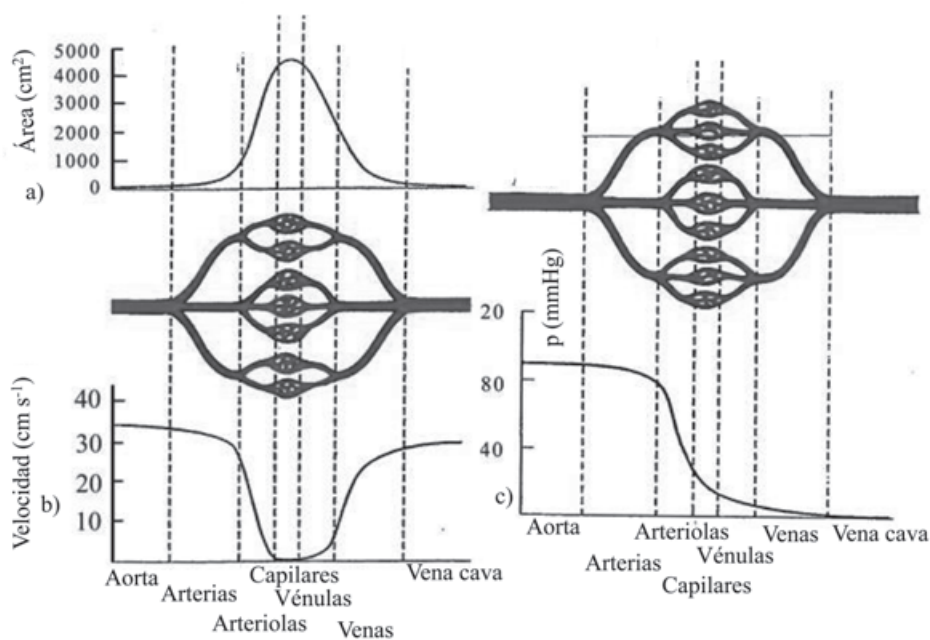


Fig. 14.9. Variación de los principales parámetros de la circulación sanguínea de una persona en el sistema circulatorio. (a) Sección total de los vasos sanguíneos en las distintas zonas del sistema circulatorio. (b) Velocidad media de la sangre en esas zonas. (c) Caída de presión de la sangre. (Feigl, 1974).

El circuito venoso presenta analogías con el arterial. Desde los capilares, la sangre circula por las vénulas, después por las venas principales, para confluir en la vena cava que la conduce al corazón. La sangre venosa llega al corazón con una presión manométrica prácticamente de cero, es decir, a la presión atmosférica. El

hecho de que la presión en el sistema venoso sea tan baja tiene muchas consecuencias. En el circuito venoso está la mayor parte de la sangre del cuerpo: aproximadamente el 75 % del volumen total. Suele decirse que en las venas está la reserva de volumen de la sangre y en las arterias la reserva de presión. En las donaciones de sangre, ésta se extrae de las venas. El volumen extraído afecta consiguientemente menos al volumen total y a la presión de la vena, y no produce alteraciones de la presión, ni del flujo en otros lugares del cuerpo. Además, la sangre sale con muy poca diferencia de presión con el exterior, es decir, suavemente. Sin embargo, cuando se secciona accidentalmente una gran arteria, la sangre sale violentamente debido a la apreciable diferencia de presión con el entorno.

En los animales bípedos, como el hombre, la subida de la sangre venosa desde las piernas hasta el corazón, cuando se está erguido, presenta problemas. La mayor o menor abundancia de sangre venosa en las zonas que quedan debajo del corazón es muy dependiente de la gravedad. Este efecto se puede observar a simple vista. Cuando una persona tiene las venas algo marcadas en el dorso de la mano, al levantarlas por encima de la cabeza, las venas dejan de verse. Lo que ha ocurrido es que con las manos caídas se acumula sangre en las venas por el efecto de la gravedad y cuando se levantan, gran parte de ese volumen de sangre cae, impulsado por la gravedad, hacia el corazón.

La pequeña presión venosa existente a la salida de los capilares, de unos 10 mmHg, es insuficiente para bombear de forma directa la sangre hasta el corazón mediante la presión hidrostática. Sin embargo, las venas, a diferencia de las arterias, poseen unas válvulas escalonadas a lo largo de su interior. Estas válvulas se van abriendo y cerrando accionadas por contracciones y expansiones de las venas (figura 14.10). Los movimientos musculares, como por ejemplo los que se realizan al caminar, facilitan las contracciones y dilataciones de las venas y ayudan a bombear la sangre venosa periférica hasta el corazón.

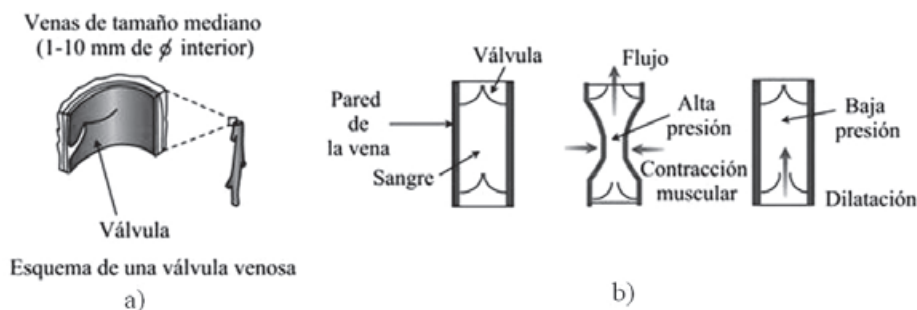


Fig. 14.10. Los vasos venosos poseen un sistema de válvulas que contribuye a impulsar la sangre hacia el corazón. (a) Corte interno de una vena mostrando la disposición de una válvula. (b) Esquema del ciclo de funcionamiento de las válvulas, mediante contracciones y dilataciones de los vasos. (Adaptada de Martini *et al.* [1995]).

El mal funcionamiento de algunas de estas válvulas provoca embolismos de sangre que constituyen las varices. Una persona de pie y sin moverse durante mucho tiempo puede acumular tanta sangre en la zona inferior del cuerpo que le provoque una insuficiencia de riego sanguíneo en el cerebro. Como consecuencia, puede sufrir de visión borrosa, mareo o incluso un desmayo. Al tumbarse, recupera el riego y cesan esos síntomas.

14.2.2 Potencia del corazón y resistencia al flujo

La resistencia al flujo de todo el sistema arterial de una persona en reposo puede calcularse, simplemente, conocido el caudal Q suministrado por el corazón y la caída total de presión Δp , mediante la expresión (14.16). Como caudal del corazón adoptaremos el valor de $83 \text{ cm}^3/\text{s}$, citado en un ejemplo de la sección anterior y expresaremos la caída total de presión en el sistema arterial, descrita en el apartado anterior y aproximadamente igual a 100 mmHg , en unidades SI:

$$\Delta p = 100 \text{ mmHg} = \frac{100}{760} (\text{atm}) \times 101,3 \times 10^3 (\text{Pa/atm}) = 1,33 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$R_f = \frac{\Delta p}{Q} = \frac{1,33 \times 10^4 \text{ Pa}}{0,83 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}} = 1,60 \times 10^8 \text{ Pa s m}^{-3}$$

Cuando la resistencia al flujo aumenta por alguna razón, por ejemplo, debido al estrechamiento de las arterias producido por la deposición de algunas sustancias en las paredes de los vasos (arterioesclerosis), la presión suministrada por el corazón ha de aumentar para mantener el caudal. Este fenómeno es conocido como hipertensión, e implica un mayor gasto energético y fatiga del corazón, que pueden resultar peligrosos para la salud.

En cambio, durante el ejercicio vigoroso, las arterias se dilatan, disminuye la resistencia al flujo y, con la misma presión arterial, aumenta considerablemente el flujo sanguíneo. Los procesos de vasodilatación y vasoconstricción (incremento y disminución de la sección de las arterias) también desempeñan un papel fundamental en los procesos de regulación térmica del organismo. Recordemos que la circulación sanguínea, además de proporcionar nutrientes a las células y eliminar los productos de desecho, es el mecanismo principal de regulación térmica del cuerpo. Nótese nuevamente la maravillosa precisión de este órgano, que realiza simultáneamente funciones tan dispares.

Veamos ahora cuál es el consumo energético del corazón. La potencia disipada por un fluido viscoso circulando por un tubo puede expresarse mediante la ecuación (14.15) como el producto de la diferencia de presiones

por el caudal. Esta potencia P es la que debe proporcionar el corazón y, por tanto, con los mismos datos utilizados más arriba se obtiene:

$$P = (p_1 - p_2) Q = 1,33 \times 10^4 \times 0,83 \times 10^{-4} = 1,10 \text{ W}$$

Así, la potencia mecánica desarrollada por el corazón de una persona en reposo es 1,10 W. Teniendo en cuenta que el rendimiento metabólico de los músculos es de un 25 % y que el resto de energía generada para el trabajo muscular se disipa en forma de calor (sección 9.6), la potencia consumida por una persona para el funcionamiento ordinario del corazón será de unos 4,4 W. Recordemos que la tasa metabólica en reposo de una persona de 70 kg es de unos 80 W. De modo que en el funcionamiento mecánico del corazón se emplea aproximadamente el 5,5 % del consumo energético de la persona.

14.2.3 Medida de la presión sanguínea

Daniel Bernouilli (1700-1782), descubridor de la ecuación que lleva su nombre, además de matemático, era médico y fisiólogo y fue el inventor de la medida de la presión sanguínea mediante la **canulación**. Este procedimiento consiste en pinchar una vena o arteria con un capilar o cánula y medir directamente su presión mediante un manómetro de tubo abierto (véase la sección 13.1.6).

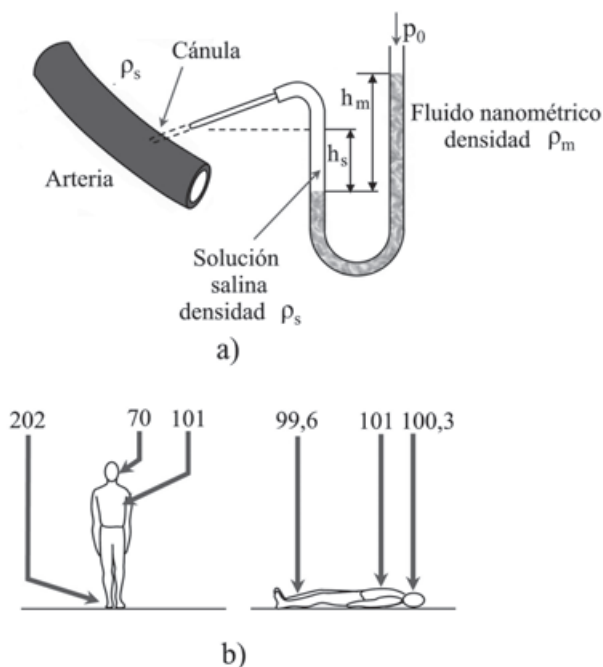


Fig. 14.11. Medida de la presión sanguínea mediante canulación. (a) Esquema de la disposición experimental utilizada para la medida. (b) Posibles presiones sanguíneas manométricas medidas mediante canulación en una persona erguida y tumbada.

Con el fin de no perturbar las propiedades de la sangre, entre el fluido manométrico y aquella se rellena el instrumento de una solución salina, de densidad parecida a la de la sangre, junto con una sustancia anticoagulante. Se puede utilizar mercurio como fluido manométrico para medir presiones arteriales. Para la medida de las presiones venosas, que son muy reducidas, se utiliza un líquido de pequeña densidad, próxima a la del agua, o la propia disolución salina. Como sabemos, el manómetro de tubo abierto es un instrumento que proporciona una medida directa de la presión manométrica. La presión sanguínea absoluta p_s se obtiene aplicando la fórmula (13.3) de la diferencia de presiones en un fluido debida a la diferencia de alturas entre dos puntos. En este caso, llamando p_0 a la presión atmosférica, ρ_s y ρ_m a las densidades y h_s y h_m a las alturas de la solución salina y del fluido manométrico, según se representa en el esquema, se obtiene:

$$p_s = p_0 + \rho_m g h_m - \rho_s g h_s$$

Resulta que la presión manométrica de la sangre es, despejando p_{sm} :

$$p_{sm} = p_s - p_0 = \rho_m g h_m - \rho_s g h_s$$

La canulación es una técnica que reviste cierto peligro y, normalmente, no se utiliza ya con las personas. No obstante, por su interés pedagógico se representan en la figura 14.11 las medidas que se obtendrían mediante canulación de la presión arterial de una persona en distintas partes del cuerpo, cuando está erguida y tumbada.

14.2.4 El efecto de la gravedad sobre la presión sanguínea

Se observa en la figura 14.11 que, cuando la persona está erguida, las presiones en la cabeza, cerca del corazón y en los pies son muy distintas, debido a la acción de la gravedad sobre la sangre. En un adulto de 1,70 m de altura, el corazón está aproximadamente a una altura de 1,30 m. Si se mide la presión en las arterias principales, en las que la caída de presión debida a la viscosidad es pequeña, las diferencias de presión se deben casi exclusivamente a la altura. En los pies el incremento de presión sobre el corazón debido a la altura puede estimarse que es, tomando la densidad de la sangre (tabla 13.1), igual a $1,060 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$:

$$\Delta p = \rho g h = 1,060 \times 10^3 \times 9,8 \times 1,3 = 13,5 \text{ kPa} = \frac{13,9}{101,3} 760 \approx 104 \text{ mmHg}$$

Por tanto, la presión manométrica total, añadiendo los 100 *mmHg* de presión manométrica a la altura del corazón, será de 204 *mmHg*. Mediante un cálculo análogo, se comprueba que la presión arterial en la cabeza sufre una reducción de 30 *mmHg*, situándose en 70 *mmHg*. No obstante, estas presiones se reducen considerablemente al pasar la sangre por las arteriolas y capilares. En los pies hasta un valor de aproximadamente 110 *mmHg*. Por otra parte, las presiones manométricas en el sistema venoso periférico están representadas en la figura 14.12.

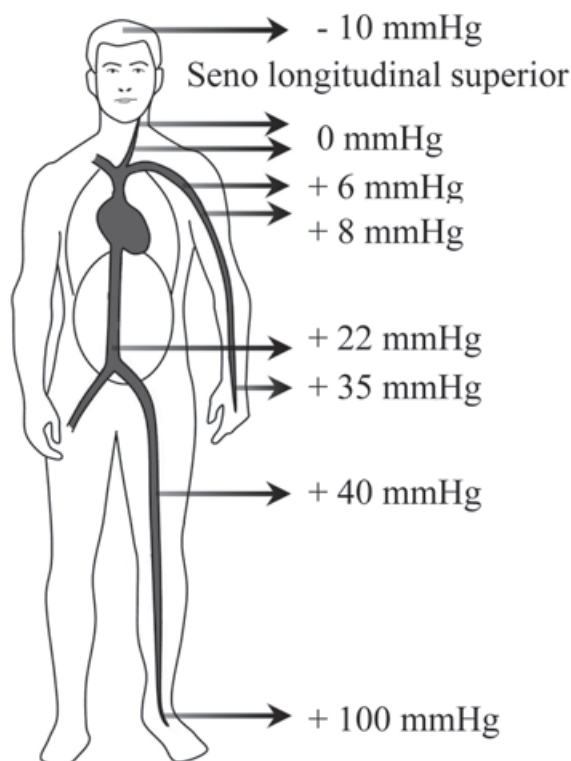


Fig. 14.12. Presiones venosas manométricas de una persona erguida a distintas alturas del cuerpo.

Nótese que la presión manométrica en la zona venosa del corazón es de 0 *mmHg* (presión absoluta de 1 *atm*), igual que cuando la persona está tumbada. La máxima presión de la sangre en el sistema venoso está en la vena principal que llega al pie, con un valor de unos 100 *mmHg*. En cambio, la presión manométrica en el seno longitudinal superior, situado en el cerebro, es negativa, de -10 *mmHg*, es decir, inferior a la presión atmosférica. Si se produce una incisión en este vaso con la persona erguida, entraría aire en el vaso, con el correspondiente riesgo de embolia cerebral.

El efecto de la gravedad sobre la presión sanguínea es aún más importante para algunos animales, como las jirafas. Una jirafa tiene una altura de unos 5 m y el corazón está situado aproximadamente a la mitad de esta altura. Para impulsar la sangre a una altura de 2,5 m y que se difunda por el cerebro con cierta presión, es necesario que la presión media a la salida del corazón alcance los 300 mmHg. En estas condiciones, la presión arterial en los extremos de las patas puede alcanzar 500 mmHg. Además, la jirafa come hojas de los árboles, pero bebe de manantiales a ras de suelo. Entre una posición y otra, la diferencia de presión sanguínea sobre el cerebro, debida a la gravedad, es superior a media atmósfera, suficiente para hacerlo explotar. La jirafa posee una serie de adaptaciones del sistema circulatorio para prevenir estos problemas. Sus vasos sanguíneos son muy estrechos y de paredes muy fuertes y, además, el flujo sanguíneo se reduce mucho, cuando baja el cuello para beber.

14.2.5 El esfigmomanómetro

En 1896 el médico italiano Scipione Riva-Rocci inventó el esfigmomanómetro, que es el instrumento que se continúa utilizando actualmente para la medida de la presión sanguínea de las personas.

El bombeo de la sangre a las arterias se efectúa en dos tiempos: la *sístole*, en que el corazón impulsa la sangre hacia las arterias, y la *diástole*, en que el corazón se llena de sangre proveniente de las venas. La presión en las arterias cambia debido a este proceso, desde una presión máxima (*sistólica*), a una presión mínima (*diastólica*).

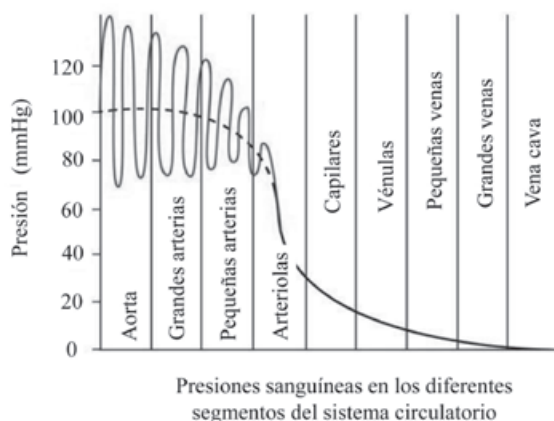


Fig. 14.13. Representación de la presión sanguínea manométrica en las distintas porciones del sistema circulatorio de una persona. En los vasos arteriales se han representado esquemáticamente las variaciones de presión debidas a las características del funcionamiento del corazón (sístoles y diástoles). La curva a trazos representa el valor medio de la presión en estos vasos.

En la figura 14.13 se representa un esquema con las oscilaciones de presión sanguínea provocadas por el funcionamiento rítmico del corazón. Se aprecia que las oscilaciones subsisten en las grandes arterias, pero se amortiguan paulatinamente en las pequeñas y muy rápidamente en las arteriolas. Ya resultan inapreciables en los capilares y en el conjunto de los vasos venosos. El amortiguamiento de las oscilaciones a lo largo de los conductos arteriales se debe al rozamiento viscoso de la sangre, y también a la elasticidad de las arterias, en las que se producen dilataciones y contracciones transversales para acomodar los cambios de presión. Las oscilaciones se transmiten a lo largo de las arterias mediante dos mecanismos. La propia sangre transmite las oscilaciones en su movimiento. Por tanto, la velocidad de propagación de las variaciones de presión es la del movimiento de la sangre, como si fuesen olas. Según los datos de la tabla 14.2, varía de 33 cm/s en la aorta a 4 cm/s en las arterias principales. Sin embargo, las oscilaciones también se propagan desde el corazón por las paredes arteriales como una onda elástica. La velocidad de propagación es en este caso mucho mayor, del orden de las velocidades de propagación del sonido en los sólidos (algunos miles de m/s). Este desfase entre la oscilación en la pared arterial y la oscilación en el fluido contribuye a su amortiguamiento. De hecho, cuando una persona mide sus pulsaciones en la arteria de la muñeca, siente las oscilaciones de la pared arterial y no directamente las de la sangre. Lógicamente, la medida de la frecuencia cardíaca es igualmente correcta tanto si se efectúa en la muñeca como sobre el corazón.

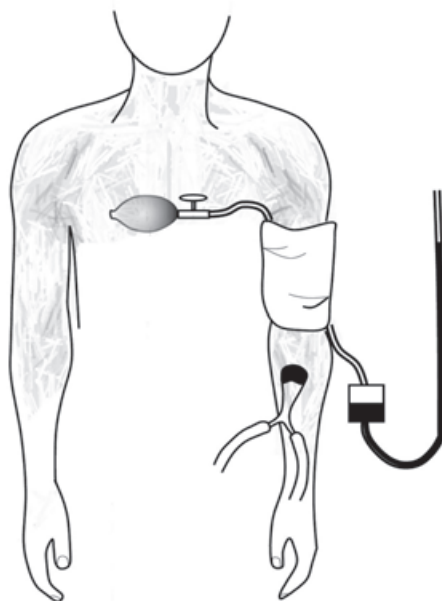


Fig. 14.14. Esquema del funcionamiento del esfigmomanómetro, aparato diseñado para la medida de la presión arterial.

El esfigmomanómetro mide las dos presiones extremas, sistólica y diastólica, de manera simple y sin ningún dolor. El instrumento consiste en una bolsa unida a un manómetro de tubo abierto (figura 14.14). La bolsa se coloca con un brazalete alrededor del brazo a la altura del corazón, o con la persona tumbada, para evitar las correcciones sobre la presión arterial debidas a la fuerza gravitatoria. La presión sobre el brazo y sobre la bolsa puede aumentarse inyectando aire con una perilla que hace de bomba. El brazalete obliga a que la presión de la perilla se ejerza sobre el brazo. Junto a la perilla hay una válvula que permite reducir suavemente la presión. Este instrumento mide las presiones extremas de la arteria humeral, que por su tamaño y altura similar a la de la arteria aorta son muy parecidas a las que existen en la salida del corazón. Con ayuda de un estetoscopio apoyado junto a la arteria por debajo del brazalete, se escuchan los ruidos que detectan las presiones extremas.

Inicialmente, se aumenta la presión sobre el brazalete hasta que la arteria queda totalmente aplastada y no pasa sangre por ella. A continuación se reduce gradualmente la presión. Cuando ésta es ligeramente inferior a la presión sistólica, la sangre pasa cuando la presión en la arteria es máxima y no pasa cuando es inferior a la máxima. El paso de la sangre se produce entonces a golpes discontinuos que pueden oírse directamente. El inicio de este flujo a borbotones permite identificar con el estetoscopio la situación de presión máxima.

A continuación, se reduce nuevamente la presión sobre el brazalete hasta identificar la presión mínima. Esto se consigue porque al disminuir la presión desde la máxima, va pasando gradualmente más sangre, pero se siguen escuchando latidos porque la arteria se cierra durante la diástole. Cuando la presión del brazalete se hace menor que la presión diastólica, la sangre vuelve a fluir de forma continua y dejan de oírse los latidos asociados a la interrupción del flujo. En este momento, la presión del brazalete es igual a la presión mínima.

Este sistema de medida sólo puede utilizarse para determinar la presión de las arterias principales. En las arterias más pequeñas, el flujo se va independizando de esas oscilaciones de presión y, por tanto, para medir presiones en arterias más pequeñas o en venas hay que recurrir a la canulación.

La medida de la presión arterial es una técnica de diagnóstico rutinaria de los médicos. En una persona sana, que no está realizando un esfuerzo, ni haciendo la digestión, los valores típicos de las presiones manométricas máxima y mínima son de 16 y 11 kPa o, lo que es lo mismo, de 120 y 80 $mmHg$. La frontera de riesgo suele establecerse en 140 y 90 $mmHg$. Entre los médicos

es tradicional denominar tensión a la presión y dar sus valores en cm de una columna de mercurio. Por ejemplo, una tensión de 12,5-8,5 significa 125 mmHg de máxima y 85 mmHg de mínima.

14.2.6 *Desviaciones respecto de la ley de Poiseuille*

La descripción de la circulación sanguínea mediante la ley de Poiseuille, junto con las correcciones de la presión debidas al efecto de la gravedad, permiten una comprensión general de sus propiedades esenciales. Sin embargo, la circulación de la sangre tiene características distintas a las de un fluido viscoso simple circulando por una conducción de sección variable.

En primer lugar, el carácter pulsátil del flujo sanguíneo, que se acaba de describir, implica que la ecuación de Poiseuille sólo es una aproximación simple al problema. Por tanto, especialmente en las grandes arterias, los datos experimentales de velocidad de flujo, caudal y caída de presión no coinciden exactamente con los deducidos mediante la ecuación de Poiseuille (14.11).

Además, la sangre no es un fluido simple, sino que está formada por un gran número de células, cuyo conjunto se denomina hematocrito, en suspensión en el plasma, que es una disolución con numerosos iones y proteínas como solutos. El hematocrito ocupa del orden del 40 % del volumen sanguíneo, aunque esta proporción puede variar notablemente. Debido a la peculiar composición de la sangre, su viscosidad no es constante, como en un fluido homogéneo. Una mayor cantidad de hematocrito (policitemia) aumenta la viscosidad de la sangre y produce, por tanto, hipertensión.

Por otro lado, la viscosidad de la sangre disminuye paulatinamente respecto de su valor ordinario en vasos con un diámetro inferior a 200 μm . En los capilares más finos, de unos 5 μm de diámetro, la viscosidad se reduce a la mitad. De modo que la caída de presión es menor y el caudal es mayor que lo predicho por la ecuación de Poiseuille. Éste es el llamado *efecto Fåhræus-Lindquist*. Se cree que se debe a que en los vasos estrechos la sangre no presenta una composición uniforme, sino que las células se distribuyen en filas cerca del eje del vaso y el plasma fluye esencialmente por la periferia.

14.2.7 *El efecto de la aceleración sobre la circulación sanguínea*

Ya hemos examinado al comienzo de esta sección el efecto de la fuerza gravitatoria sobre la circulación sanguínea. Un organismo puede también encontrarse en situaciones cinemáticas muy distintas a las del reposo en el campo gravitatorio terrestre. En el capítulo 1 se ha constatado que algunos

insectos están sometidos cuando saltan a aceleraciones de varios cientos de g . Los insectos pueden soportar estas enormes aceleraciones porque se proveen de oxígeno mediante el sistema traqueal, que no utiliza la circulación de un líquido. Por su parte, los animales con un sistema circulatorio líquido tienen mayores dificultades para resistir grandes aceleraciones.

En Mecánica se ha constatado que una persona de masa m sometida a una aceleración a hacia arriba tiene un peso P efectivo de:

$$P = m(g + a)$$

y su sangre, por lo tanto, estaría sometida a una aceleración $g + a$, relativa al cuerpo y a los vasos que la contienen. Esa aceleración dificulta su subida al cerebro, si la persona está erguida. Se ha comprobado que, para aceleraciones superiores a $2g$, una persona erguida puede perder el conocimiento por falta de riego cerebral. Este hecho es muy tenido en cuenta por los astronautas, que despegan y aterrizan en posición transversal a la dirección del movimiento. También limita la maniobra que puede realizar un piloto militar para recuperar altura después de lanzarse en picado, ya que en esa maniobra la aceleración centrípeta puede alcanzar valores muy elevados. Los mareos que se producen en ocasiones por levantarse bruscamente son una manifestación más leve de este problema.

En la sección 3.1 se describen los efectos generales de la ingravidez ($g = 0$) sobre el cuerpo humano. Examinaremos aquí con más detalle sus efectos sobre el sistema circulatorio. La ya amplia experiencia acumulada por la humanidad en vuelos espaciales ha permitido sistematizar algunas conclusiones. La ingravidez no altera el flujo sanguíneo, ya que las variaciones de presión se producen igualmente en el sistema arterial y en el sistema venoso. Sin embargo, se altera notablemente la distribución de la sangre en el cuerpo. El gran volumen de sangre venosa que se acumula en condiciones ordinarias en las piernas y debajo del corazón se distribuye en condiciones de ingravidez por todo el cuerpo. Con ello, se hinchan las venas que están por encima del corazón, especialmente las de la cara, que se abulta. También se produce, por la misma razón, congestión nasal, como en los resfriados. Entre otros efectos, se altera por esta razón el sentido del gusto, acentuándose la percepción del picante.

La redistribución de sangre altera el peso de los miembros. Cada pierna pierde aproximadamente 1 kg , un 10 % de su peso. Pronto el organismo se adapta a la nueva situación reduciendo la cantidad de plasma en el cuerpo, aproximadamente en un 20 %, lo cual provoca una cascada de adaptaciones hormonales entre las que se encuentra la destrucción de eritrocitos y la

detención de su fabricación. Los astronautas vuelven a la Tierra con cierta clase de anemia provocada por estas adaptaciones.

La experiencia muestra que estos trastornos son soportables por los astronautas y que, tras un período de readaptación, son reversibles.

14.3 El movimiento de sólidos en fluidos

Cuando un sólido se mueve en el seno de un fluido sufre una fuerza de resistencia, también llamada de arrastre, que se opone al movimiento. La naturaleza de esta fuerza es distinta, dependiendo de la velocidad y de la forma del sólido. Para velocidades “pequeñas” y formas suaves del sólido, tomando un sistema de referencia en el que éste esté en reposo, el flujo del fluido es laminar alrededor del objeto (figura 14.15) y la fuerza de arrastre es proporcional a su velocidad. Más adelante se discute el caso en el que la fuerza de arrastre es proporcional al cuadrado de la velocidad.

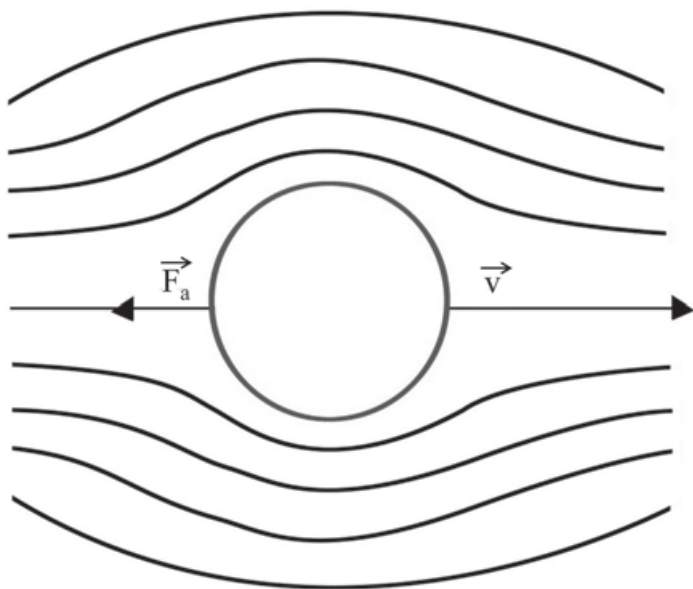


Fig. 14.15. Esfera moviéndose en régimen laminar con velocidad v respecto de un fluido. La fuerza de arrastre $\vec{F}_a$, que se opone al movimiento, es proporcional a la velocidad. Las líneas indican la distorsión de las capas de fluido.

La fuerza de arrastre $\vec{F}_a$ se debe al rozamiento entre las capas de fluido próximas al objeto y, en estas condiciones, es proporcional a la velocidad v del sólido, a su longitud característica l y al coeficiente de viscosidad del fluido η . Por tanto,

$$F_a = \Phi v l \eta \quad (14.19)$$

siendo Φ una constante sin dimensiones que depende de la forma del objeto. El cálculo de la constante Φ es muy complicado, aun para geometrías simples, y se suele determinar experimentalmente. Stokes dedujo la fórmula anterior mediante consideraciones dimensionales y calculó el coeficiente Φ en el caso de un objeto esférico de radio R . La expresión correspondiente a este caso se llama **fórmula de Stokes**:

$$F_a = 6\pi\nu R\eta \quad (14.20)$$

Veamos cuándo es aplicable esta fórmula. Al principio de este capítulo se definió el número de Reynolds para el flujo de un fluido viscoso en un tubo. Aquel número de Reynolds sirve para caracterizar la transición de flujo laminar a flujo turbulento en todo el tubo. Ese concepto se puede generalizar al caso de un sólido moviéndose en un fluido, sustituyendo el radio del tubo por el radio del objeto. De acuerdo con ello, el número de Reynolds N_R de la esfera en cuestión se define mediante una expresión análoga a la (14.5) como:

$$N_R = \frac{\rho_f \nu R}{\eta} \quad (14.21)$$

donde ρ_f es la densidad del fluido. Los valores de este número de Reynolds que caracterizan regímenes diferentes de movimiento del sólido en el fluido son distintos de los del flujo en un tubo. Empíricamente se ha constatado que la fórmula de Stokes de la fuerza de arrastre sobre una esfera es válida para números de Reynolds menores que la unidad. Recordemos que, en cambio, el flujo de fluido por un tubo es laminar hasta valores del número de Reynolds de 1.000.

Ejemplo. Veamos las magnitudes características de objetos que cumplen esta condición ($N_R = 1$) en el aire, en el agua y en un líquido muy viscoso, como la glicerina, todos ellos a 20 °C, con los datos de la tabla 14.1.

En el aire $\rho = 1,25 \text{ kg/m}^3$ y $\eta = 1,81 \times 10^{-5} \text{ P a s}$. Sustituyendo los datos en la ecuación anterior, se obtiene:

$$N_R = 0,69 \times 10^5 \nu R$$

En el agua, $\rho = 1.000 \text{ kg/m}^3$ y $\eta = 1,0 \times 10^{-3} \text{ P a s}$. El número de Reynolds correspondiente es:

$$N_R = 10 \times 10^5 \nu R$$

En la glicerina, 1.260 kg/m^3 y $\eta = 1,49 \text{ P a s}$. Por tanto:

$$N_R = 850 \nu R$$

Para una esfera de 1 cm de radio, por ejemplo, se obtiene, despejando la velocidad en las expresiones anteriores, la velocidad máxima de la esfera con la que la fuerza de arrastre es proporcional a dicha velocidad. En el aire es 1,4 mm/s, en el agua 0,1 mm/s y en la glicerina 120 mm/s. Nótese que la diferencia entre los efectos viscosos en la glicerina y en el aire es muy superior a la diferencia de estos efectos entre el aire y el agua.

14.3.1 La vida con número de Reynolds pequeño

El número de Reynolds de un sólido moviéndose en un fluido permite caracterizar la importancia de los efectos viscosos en dicho movimiento. Los animales que vemos más frecuentemente moverse por la superficie terrestre, volando por el aire o nadando en el agua, lo hacen con un valor muy grande del número de Reynolds. Por ejemplo, el número de Reynolds correspondiente a una persona nadando es del orden de 100.000. En este tipo de movimientos en un fluido predomina el comportamiento inercial, según el cual un móvil sobre el que no actúa ninguna fuerza continúa moviéndose con velocidad constante y es poco sensible a las fuerzas de rozamiento viscoso, que tienden a frenarlo. Las personas estamos habituadas a observar este tipo de movimiento, en el que, cuando un móvil lleva cierta velocidad, es necesario aplicar una fuerza opuesta al movimiento, además de la del rozamiento viscoso, para que se detenga con rapidez. En caso contrario prosigue su movimiento, aunque su velocidad pueda disminuir lentamente. Pensemos, por ejemplo, en un barco que detiene su motor, pero continúa avanzando una distancia apreciable.

En cambio, cuando el número de Reynolds es pequeño, la viscosidad adquiere más importancia. Por ejemplo, los insectos voladores más pequeños tienen números de Reynolds de alrededor de 30. En estas condiciones las fuerzas viscosas son tan importantes como la inercia y, por eso, su vuelo es muy distinto del de las aves, que se desplazan, por el contrario, con números de Reynolds grandes. En el caso de una bacteria o un paramecio moviéndose en un fluido, el número de Reynolds tiene un valor de únicamente 10^{-6} a 10^{-3} . Su mundo es completamente viscoso, inimaginable para nosotros. En la figura 14.16 se presenta un esquema, en doble escala logarítmica, de las velocidades de desplazamiento típicas de los animales más lentos, como los organismos unicelulares, hasta los más rápidos: aves y algunos animales acuáticos, frente al número de Reynolds correspondiente.

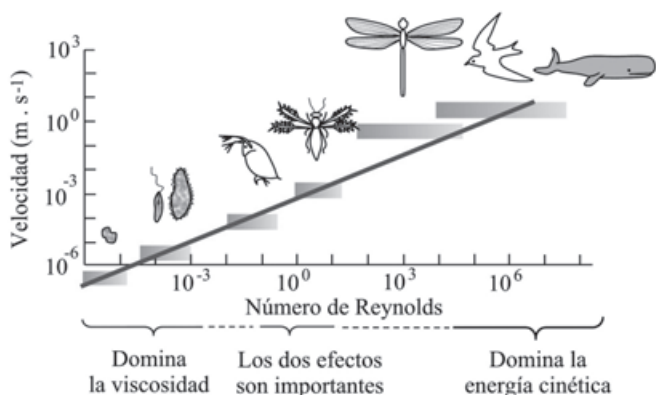


Fig. 14.16. Velocidades características del movimiento de distintos animales en función del valor del número de Reynolds N_R , que les corresponde. Nótese que, a bajos números de Reynolds, la viscosidad es dominante, mientras que para valores elevados de N_R domina la energía cinética del movimiento inercial. (Adaptada de Nachtigall, 1977).

Distancia de frenado

Se denomina distancia de frenado la longitud que recorre en un fluido viscoso un objeto sobre el que actúa únicamente el rozamiento viscoso y que inicialmente se desplaza a una velocidad v_0 . El conocimiento de la distancia de frenado nos da una idea de las características del movimiento a muy bajo número de Reynolds.

Supongamos que una esfera de radio R se mueve inicialmente con velocidad v_0 en el seno de un fluido de viscosidad η , y que el número de Reynolds es menor que la unidad. En este caso, la fuerza de arrastre F_a viene dada por la fórmula de Stokes (14.20). Si sobre la esfera actúa únicamente F_a , la ecuación diferencial del movimiento en la dirección de v_0 es, según la segunda ley de Newton:

$$ma = m \frac{dv}{dt} = -F_a = -6\pi R\eta v = -\beta v$$

con $\beta = 6\pi R\eta$. Puede resolverse esta ecuación, en el caso $F_{ext} = 0$ y velocidad límite $v_L = 0$. La solución se reduce a:

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{\beta}{m}t} = v_0 \exp\left(-\frac{\beta}{m}t\right) \quad (14.22)$$

Es obvio que el coeficiente que multiplica a t ha de tener dimensiones de t^{-1} , de modo que llamaremos tiempo característico τ a:

$$\tau = \frac{m}{\beta} = \frac{m}{6\pi R\eta} \quad (14.23)$$

y la ecuación (14.28) queda en la forma:

$$v(t) = v_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Es decir, la velocidad disminuye según una función exponencial, y τ es el tiempo en el que la velocidad disminuye en un factor $1/e$. La distancia de frenado L_D puede calcularse exactamente como la longitud que recorre la esfera en un tiempo infinito:

$$L_D = \int_{t=0}^{\infty} v(t) dt = v_0 \int_{t=0}^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} dt = -v_0 \tau \left[e^{-\frac{t}{\tau}} \right]_0^{\infty} = v_0 \tau \quad (14.24)$$

Ejemplo. Distancia de frenado en el agua de una bacteria esférica de radio $R = 10^{-4}$ cm, con una densidad igual a la del agua (1 g/cm^3), moviéndose a una velocidad inicial de 2×10^{-3} cm/s. La viscosidad del agua es $\eta = 1,0 \times 10^{-3}$ P a s.

Calculemos, en primer lugar, el número de Reynolds de la bacteria, expresando los datos en unidades SI:

$$N_R = \frac{\rho_f v R}{\eta} = \frac{1.000 \times 2 \times 10^{-5} \times 10^{-6}}{1,0 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-5} \ll 1$$

mucho menor que la unidad, de modo que se puede aplicar estrictamente a este caso la fórmula de Stokes (14.20). El tiempo característico de frenado es:

$$\tau = \frac{m}{6\pi R\eta} = \frac{(4/3)\pi R^3 \rho}{6\pi R\eta} = \frac{2R^2 \rho}{9\eta} = \frac{2(10^{-6})^2 1.000}{9 \times 10^{-3}} \approx 2 \times 10^{-7} \text{ s}$$

y la distancia de frenado:

$$L_D = v_0 \tau = 2 \times 10^{-5} \times 2 \times 10^{-7} = 4 \times 10^{-12} \text{ m} = 0,04 \text{ Å}$$

14.3.2 El movimiento de los organismos microscópicos

Los datos numéricos del ejemplo anterior son, en esquema, los de la bacteria flagelada *Escherichia coli*, organismo común en el intestino. Los organismos

de estas dimensiones se mueven en el fluido donde viven mediante ciertos mecanismos de propulsión, que les proporcionan una velocidad de deriva. Además, debido a su pequeño tamaño, también se mueven aleatoriamente por difusión, es decir, que experimentan movimiento browniano (véase la sección 12.5). De modo que si cesa la propulsión cesa la deriva, aunque se mantiene el movimiento térmico de difusión. En el ejemplo anterior se ha calculado en qué distancia se detiene el movimiento de deriva de la bacteria y se ha obtenido un valor de $0,04 \text{ \AA}$, que es una fracción muy pequeña del diámetro de un átomo y una longitud insignificante comparada con el propio tamaño de la bacteria. En términos prácticos es como si la bacteria se detuviese instantáneamente, como si chocase con una pared. Un modo de imaginar su movimiento con esa enorme viscosidad es compararlo con el movimiento de un sacacorchos atravesando un corcho. En cuanto cesa la fuerza, el sacacorchos queda atascado.

La potencia P necesaria para mantener el movimiento de deriva de la bacteria a velocidad constante puede calcularse según la expresión vista en Mecánica, como el producto de la fuerza de arrastre F_a por la velocidad v . Con los datos del ejemplo anterior, se obtiene:

$$P = F_a v = 6\pi R\eta v^2 = 8 \times 10^{-18} \text{ W}$$

Si la bacteria obtiene la energía de “quemar” glucosa, esta potencia representa un consumo de oxígeno de unas 25 moléculas por segundo. Cuando una bacteria crece en un medio propicio, metaboliza oxígeno a un ritmo 100.000 veces superior. La eficiencia del sistema propulsor de la bacteria es de pocas unidades por ciento pero, aun así, dispone de energía sobrada para el movimiento.

A los organismos que se propulsan en un medio a muy bajo número de Reynolds no les sirven los procedimientos de propulsión de aves y peces, basados en el desplazamiento de masas macroscópicas de aire o de agua. Imaginemos un bote de remos sobre un estanque lleno de glicerina. Si el remero no puede sacar los remos del agua ni girarlos le resulta imposible avanzar. Cuando mueve los remos hacia atrás, el bote avanza cierta distancia y se detiene inmediatamente. Cuando desplaza los remos hacia adelante, el bote retrocede la misma distancia, es decir, después de una oscilación completa de los remos, permanece prácticamente en el mismo lugar. Ello se expresa diciendo que el flujo a muy bajo número de Reynolds es reversible. De modo que el aleteo es inútil en estas circunstancias.

Existen dos procedimientos básicos que permiten desplazarse en condiciones de muy bajo número de Reynolds. Uno es la propulsión flagelar y el

otro la propulsión ciliada. Muchos microorganismos emplean una mezcla de los dos. En la figura 14.17 se representan esquemas de ambos procedimientos. La propulsión flagelar, que utiliza por ejemplo la *Escherichia coli*, está basada en el mismo principio que el avance de un sacacorchos por un corcho. Esta bacteria tiene forma de cilindro, de unos 10^{-4} cm de diámetro y 2×10^{-4} de longitud, y posee típicamente seis filamentos flagelares con una longitud de unos 6×10^{-4} cm. Para avanzar en una dirección seleccionada, la bacteria hace girar sincrónicamente todos sus flagelos como sacacorchos. También puede hacerlos girar por separado, con lo que cambia de dirección y avanza dando tumbos.

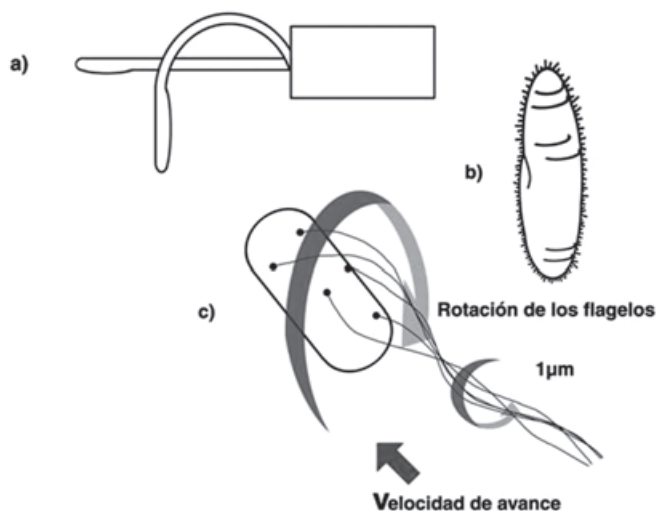


Fig. 14.17. El movimiento de microorganismos en un fluido. (a) Remo rígido y remo flexible o cilio. (b) Paramecio ciliado. (c) *Escherichia coli* flagelada. (Adaptadas de Berg, 1975 y Sleight, 1977).

Otros microorganismos poseen unos pelillos, denominados *cilios*, que utilizan como remos. Un remo puede proporcionar propulsión en estas condiciones si actúa tal como se representa en la figura 14.17. Cuando rema hacia atrás se mantiene estirado, aproximadamente perpendicular al organismo y proporciona un impulso hacia adelante. Cuando vuelve hacia adelante se arquea, situándose prácticamente paralelo y disminuyendo el impulso hacia atrás que produciría estirado. De este modo, mediante un gran número de cilios se consigue una propulsión continuada en la dirección seleccionada. Los microorganismos seleccionan aquella dirección en la que detectan un incremento de concentración de nutrientes y se alejan de las sustancias que perciben como peligrosas.

14.3.3 Fuerza de arrastre proporcional al cuadrado de la velocidad

Cuando el número de Reynolds se hace mayor que la unidad, debido al mayor tamaño del objeto o a que su velocidad es más alta, la fuerza de arrastre ya no se debe sólo al rozamiento de las capas de fluido. Éstas no se cierran suavemente tras el objeto (figura 14.18). En esa zona se produce una disminución de la presión del fluido. Al ser mayor la presión en la parte delantera, respecto del sentido del movimiento, que en la trasera, se produce una fuerza de presión sobre el objeto que tiende a frenarlo. Esta componente de presión provoca que la fuerza de arrastre sea ahora proporcional al cuadrado de la velocidad, en lugar de ser proporcional a la velocidad como en el caso anterior. En la sección siguiente se obtiene que la fuerza de sustentación es análoga a esta fuerza de arrastre, y también depende del cuadrado de la velocidad.

La fuerza de arrastre se representa, en el caso de una esfera, mediante la siguiente expresión, que puede deducirse, aunque no lo haremos en este texto, del análisis dimensional del problema:

$$F_a = C_a \pi R^2 \frac{\rho_f v^2}{2} \quad (14.25)$$

donde πR^2 es la sección de la esfera, v su velocidad, ρ_f la densidad del fluido y C_a una constante de proporcionalidad adimensional denominada coeficiente de arrastre. El valor de C_a ha de obtenerse experimentalmente. Nótese que $\rho_f v^2/2$ es la energía cinética por unidad de volumen del fluido y que en esta expresión no interviene el coeficiente de viscosidad η .

Esta fórmula se emplea también con objetos de cualquier forma, sustituyendo la sección de la esfera por el área del objeto transversal al movimiento. Permite, en particular, calcular la velocidad límite de un objeto macroscópico que cae en un fluido por la acción de la fuerza gravitatoria (véase Mecánica, capítulo 3).

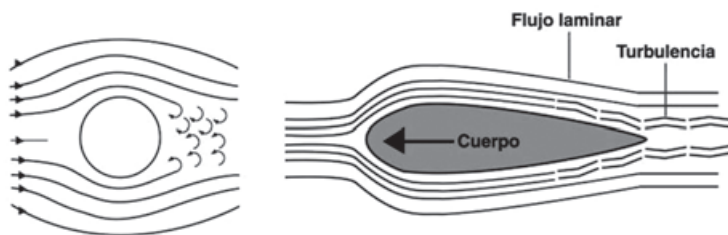


Fig. 14.18. Movimiento de sólidos en un fluido con fuerza de arrastre proporcional al cuadrado de la velocidad. Nótese que la forma fusiforme suaviza las turbulencias que se forman en la parte posterior del sólido.

Como puede verse en la figura 14.18, en este tipo de movimiento se forma una estela de pequeñas turbulencias en el fluido por detrás del móvil. La estela de turbulencias y, por tanto, un mayor o menor coeficiente de arrastre depende de la forma del móvil. En la naturaleza, los peces y las aves han evolucionado hacia formas, denominadas fusiformes, con pequeños coeficientes de arrastre. Estas formas han sido imitadas por el hombre en la construcción de barcos, submarinos, automóviles y aviones. El ingeniero alemán Otto Lilienthal (1848-1896) escribió la obra *El vuelo de las aves como fundamento del arte de volar* y construyó los primeros prototipos viables de aviones sin motor.

14.3.4 La sustentación de los animales voladores y de los aviones

El efecto Venturi, que se ha deducido (sección 13.2.3) como una consecuencia de la ecuación de Bernouilli, proporciona la base física de la fuerza de sustentación en el aire de los animales voladores y de los aviones. Tanto las aves, los insectos, los mamíferos y peces voladores como los aviones son mucho más densos que el aire, por lo que la fuerza que los sustenta no es una consecuencia del principio de Arquímedes, según el cual se precipitarían hacia abajo. Todos ellos vuelan gracias al movimiento. Si se detienen, caen al suelo. La fuerza de sustentación procede de conseguir, gracias al movimiento en el aire, que la presión en la parte superior de las alas sea menor que en la inferior, con lo que se produce una fuerza ascensional debida a la diferencia de presiones en el fluido. La diferencia de presiones se explica mediante el efecto Venturi. Algunos peces y mamíferos acuáticos emplean también esta acción sustentadora para no hundirse en el agua y para subir a la superficie desde aguas profundas, cuando carecen de otros sistemas de flotación (véase la sección 13.1.8).

Examinemos la situación en un ala de avión, de acuerdo con el esquema de la figura 14.19 en el que se representa el perfil del ala.

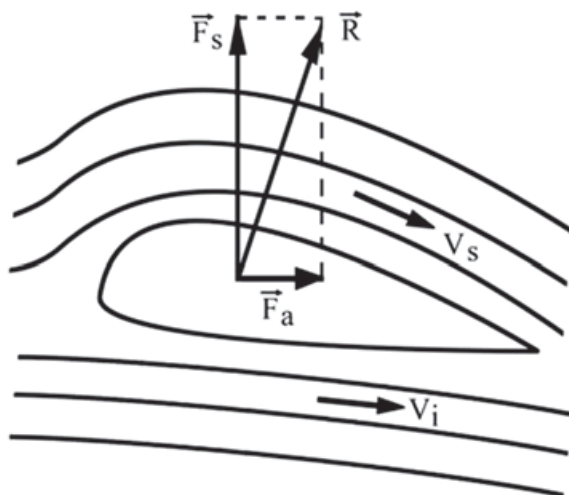


Fig. 14.19. Perfil de ala. La fuerza $\vec{R}$ resultante del rozamiento viscoso puede descomponerse en una fuerza de arrastre $\vec{F}_a$, que se opone al movimiento, y en una fuerza de sustentación $\vec{F}_s$, que es la responsable del mantenimiento del objeto en el aire.

Supongamos que el avión vuela con velocidad v . Si se toma un sistema de referencia ligado al avión en el que, por lo tanto, éste está en reposo, el aire avanza hacia el avión a la velocidad v . Es decir, que se puede analizar el problema como si tuviésemos un avión en reposo situado en un túnel de aire que tiene velocidad v . Al llegar al frente del ala, el aire se divide en dos láminas de flujo, una por encima del ala y otra por debajo. En la situación de vuelo horizontal, a velocidad constante, la situación de las láminas de aire es la que se observa en la figura 14.19. La lámina superior recorre una longitud mayor que la lámina inferior. Por tanto, la velocidad de la lámina superior v_s ha de ser mayor que la de la lámina inferior v_i . Esta diferencia de velocidades se debe a la forma del perfil del ala y al ángulo α que forma el ala con la horizontal, que se llama ángulo de ataque.

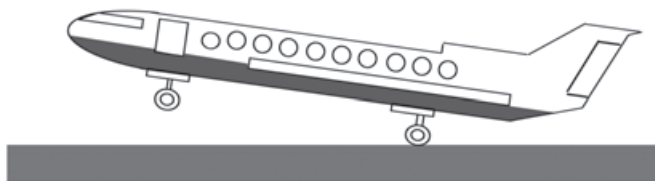


Fig. 14.20. El ángulo de ataque aumenta en el momento del despegue de un avión, para aumentar la fuerza de sustentación cuando la velocidad aún es baja.

Ahora bien, la ecuación de Bernoulli indica que cuanto mayor es la velocidad de flujo, más pequeña es la presión. Es lo que se denomina efecto Venturi (13.24). Por tanto, la presión p_i del aire sobre la parte inferior del ala

es mayor que la presión p_s sobre la parte superior. Según la fórmula del efecto Venturi, resulta:

$$p_i - p_s = \frac{1}{2} \rho_a (v_s^2 - v_i^2)$$

donde ρ_a es la densidad del aire. Esta diferencia de presiones da lugar a una fuerza neta ascensional que, en la situación de equilibrio dinámico, es igual y opuesta al peso del avión.

La fuerza de sustentación F_s es esta diferencia de presiones multiplicada por la superficie horizontal S del ala.

$$F_s = (p_s - p_i)S = \frac{1}{2} \rho_a S (v_s^2 - v_i^2)$$

por lo que,

$$v_s^2 - v_i^2 = C_s v^2$$

Las velocidades v_1 y v_2 son proporcionales a la velocidad v del aire (o del avión en el sistema de referencia en el que el aire está en reposo). El coeficiente de proporcionalidad C_s depende de la forma y estructura de las alas y del ángulo de ataque y se denomina coeficiente de sustentación. Con estas consideraciones, la fuerza de sustentación se puede expresar como:

$$F_s = SC_s \frac{\rho_a v^2}{2} \quad (14.26)$$

Un objeto volador de masa m se mantendrá suspendido en el aire, en equilibrio en la dirección vertical, si se cumple que la fuerza de sustentación es igual a su peso mg :

$$F_s = mg = SC_s \frac{\rho_a v^2}{2} \quad (14.27)$$

La fórmula (14.27) permite comprender muchas de las propiedades del vuelo de avión. Muestra que la aeronave debe volar más rápida si el peso es mayor, es decir, si va más cargada. También indica que si vuela a mayor altura, donde la densidad del aire es menor, la velocidad ha de ser mayor que a poca altura, con mayor densidad del aire. Los grandes aviones comerciales actuales pueden volar a unos 300 km/h cerca de la superficie de la Tierra, pero precisan velocidades de unos 800 km/h cuando vuelan a su altura de crucero, de unos 10.000 m.

Para que el avión despegue y gane altura necesita que la fuerza ascensional sea mayor que su peso. Esto se consigue aumentando el ángulo de ataque, como vemos en la figura 14.20, con lo que la diferencia entre la velocidad del aire por encima y por debajo del ala es muy superior a la que se produce en el vuelo horizontal. La situación contraria se provoca para perder altura y aterrizar.

El análisis anterior se ha realizado suponiendo que la estela turbulenta que aparece detrás del ala sea relativamente débil. Cuando no sea ese el caso, la sustentación puede cambiar debido a los cambios de presión más bruscos producidos por los torbellinos.

Observación. Las embarcaciones de vela. Los barcos de vela no navegan sólo “empujados por el viento”, como cuando van viento en popa, sino que, gracias al efecto Venturi, también pueden navegar en sentido contrario al del viento, aunque formando cierto ángulo con éste. Es lo que se llama navegar de bolina u orzando. El principio físico es el mismo que el de la sustentación de los aviones. Cuando navegan contra el viento, éste pasa más rápido por detrás de la vela que por delante, debido a la forma embolsada que adquiere la propia vela, parecida al perfil superior de un ala. Ello crea una diferencia de presiones que impulsa a la embarcación hacia adelante, contra el sentido del viento. Para que el propio viento no cambie la dirección de movimiento del barco y, por tanto, de la vela, deteniendo la navegación, es imprescindible el equilibrio de fuerzas transversal que imponen la orza y el timón sobre el casco.

14.3.5 El vuelo de las aves e insectos

En la naturaleza existen infinidad de especies voladoras, fundamentalmente aves e insectos, y también algunos mamíferos, como los murciélagos, e incluso ciertos peces. Las técnicas de vuelo de los seres vivos son mucho más sofisticadas y diversas que las de los aviones y helicópteros, pero se pueden extraer algunas enseñanzas de la comparación entre ellos. El vuelo de los animales se puede clasificar en tres categorías principales: el vuelo en paracaídas, el planeo y el vuelo batido.

El vuelo en paracaídas es la forma más simple de desplazarse por el aire y se cree que pudo ser el primer estadio de la evolución hacia las habilidades voladoras. Un buen ejemplo de este tipo de locomoción es la ardilla voladora (por ejemplo, *Glaucomys sabrinus*) (figura 14.21), que es capaz de salvar distancias de hasta 50 m por este procedimiento. Para ello se vale de membranas entre los dedos, que extiende cuando se tira de una rama a otra.



Fig. 14.21. Ardilla voladora (*Glaucomys*) (Rowell, 2003).

La siguiente categoría es el planeo. La mayoría de las aves planeadoras también son capaces del vuelo batido, pero la disposición para estas situaciones es muy distinta. Durante el planeo, las aves llevan las alas extendidas, bastante estáticas. El planeo es una forma de vuelo con muy poco consumo energético. Los requisitos para la sustentación son muy parecidos a los que se han examinado más arriba para los aviones. Con frecuencia, las aves planeadoras aprovechan el movimiento del aire para mantenerse e incluso elevarse a más altura. Para ello, aprovechan las corrientes térmicas de aire que se producen como consecuencia del calentamiento de la superficie terrestre y el consiguiente calentamiento de las capas de aire próximas a la superficie. La elevación durante el planeo, aprovechando estas corrientes térmicas, se denomina remonte.

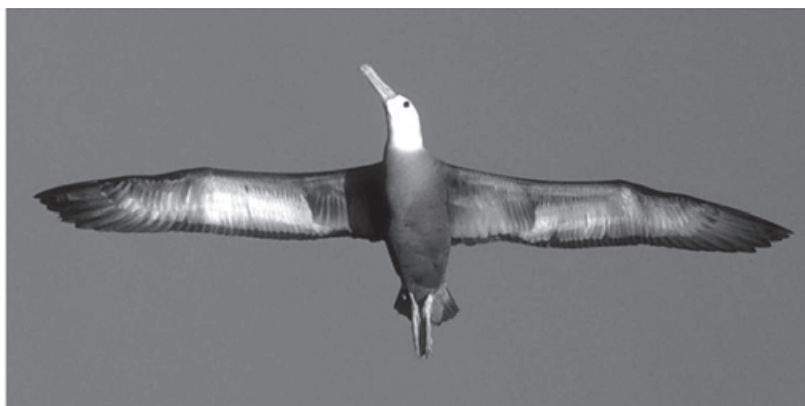


Fig. 14.22. Ejemplo de ave planeadora: albatros (*Diomedeidae*).

El vuelo batido es la técnica más sofisticada que emplean las aves. En este caso, las alas cumplen un doble propósito cuando baten: la sustentación y la propulsión. Para ello, las alas combinan todas las técnicas aeronáuticas. Se doblan en el movimiento hacia arriba y baten hacia abajo y hacia atrás. Además, el ángulo de ataque de las alas se ajusta a las necesidades del animal, según que desee subir, bajar o volar horizontalmente.

Las aves han desarrollado alas de formas muy distintas, adaptadas a las diferentes clases de vuelo y de hábitat. Las formas principales son las siguientes.

Las alas elípticas se caracterizan por ser anchas en relación con su longitud o envergadura, y por estar provistas de numerosas ranuras entre las plumas de los extremos del ala. Esto las dota de gran capacidad de maniobra, para despegues y aterrizajes frecuentes, giros agudos y vuelo a baja velocidad, que se denomina revoloteo. Son típicas de aves de los bosques, como gorriones, tórtolas, mosquiteros, carpinteros y urracas.

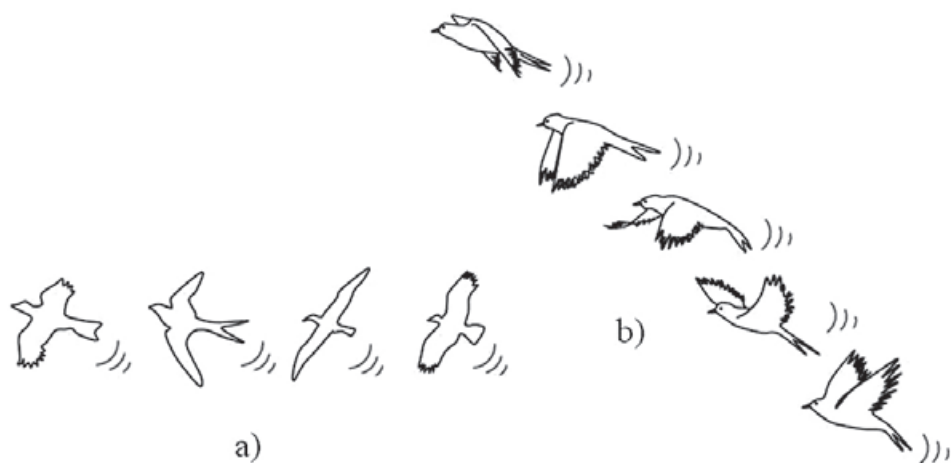


Fig. 14.23. (a) Clases de alas de ave. De izquierda a derecha: alas elípticas, alas de alta velocidad, alas largas de planeo y alas con capacidad de elevación. (b) Sucesión de movimientos durante el revoloteo de un ave.

Las alas para alta velocidad son relativamente pequeñas, con sección muy plana, y se estrechan en los extremos, donde carecen de las hendiduras típicas de las alas elípticas. Estas características reducen la formación de vórtices y permiten el vuelo veloz. Las poseen las aves que se alimentan en vuelo, como golondrinas, colibríes y vencejos, y las que realizan largas migraciones, como chorlitos, golondrinas marinas y gaviotas. Las aves de vuelo más rápido, como los vencejos, pueden alcanzar 175 km/h.

Las aves oceánicas planeadoras tienen alas largas y estrechas carentes de ranuras. La envergadura puede llegar a cinco veces la longitud del cuerpo. Son las alas con mayor eficiencia aerodinámica, lo que les permite un planeo con elevación aprovechando los vientos marinos. Las poseen, por ejemplo, albatros, fragatas y alcatraces. El despegue es difícil y lo realizan a la carrera o aprovechando el viento en contra.

Las rapaces que vuelan con presas pesadas, como buitres, halcones, águilas y lechuzas, poseen alas con gran capacidad elevadora gracias a un pronunciado combamiento y muchas hendiduras terminales. Estas alas también les permiten el planeo a poca velocidad y el despegue y aterrizaje en terreno escarpado.

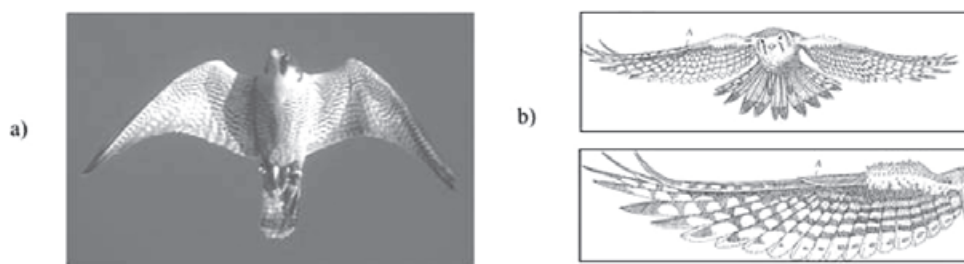


Fig. 14.24. Ejemplos de rapaces: (a) Halcón peregrino (*Falco peregrinus*). (b) Dibujo de gavián (*Accipiter nisus*) en vuelo de baja velocidad. La letra A señala el álula, que cumple la función de eliminar turbulencias de la superficie superior del ala cuando el ángulo de ataque es elevado. Algunos aviones llevan una lámina móvil (*flap*) sobre el borde de ataque del ala con la misma función (Hertel, 1963).

14.3.6 La alometría del vuelo

Veamos ahora algunas relaciones alométricas pertinentes en el vuelo de las aves. Anteriormente hemos visto que la fuerza de sustentación (14.27) en las condiciones de vuelo de un avión son proporcionales al cuadrado de la velocidad y al área S de la superficie inferior de las alas:

$$F_s = SC_s \frac{\rho_a v^2}{2} = mg$$

Esta expresión es igualmente válida para las aves, ya que el número de Reynolds de un ave en vuelo es también muy alto, del orden de 100.000 a 10.000. El coeficiente de sustentación toma valores en las aves de alrededor de 0,75. El ave debe equilibrar su peso con esta fuerza de sustentación, por lo que podemos despejar la velocidad v de la ecuación anterior, obteniéndose:

$$v = \sqrt{\frac{2F_s}{SC_s\rho_a}} = \sqrt{\frac{2mg}{SC_s\rho_a}} \propto \sqrt{\frac{m}{S}} \quad (14.28)$$

donde la última relación de proporcionalidad se debe a que suponemos constantes g , C_s y ρ_a . El cociente m/S se denomina carga del ala o carga sobre la envergadura. La ecuación anterior expresa que la velocidad es proporcional a la raíz de la carga sobre la envergadura. En la figura 14.25 puede observarse que esta relación se verifica experimentalmente con cierta precisión en toda la gama de tamaños que va desde las aves más pequeñas, los colibríes, hasta las más grandes, como el albatros.

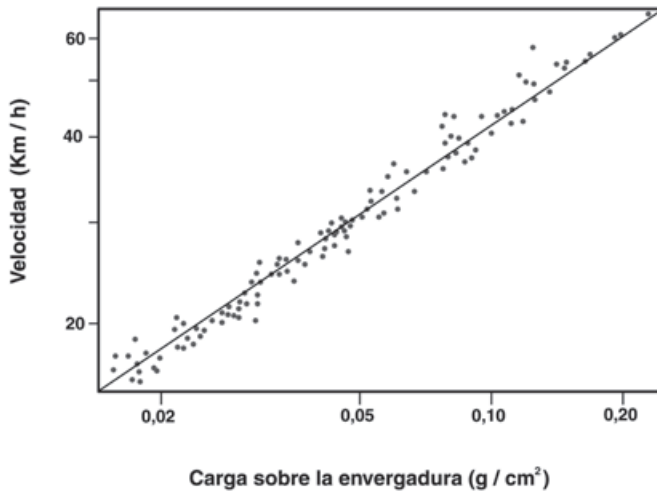


Fig. 14.25. Representación en una escala doblemente logarítmica de la velocidad de mínima potencia en función de la carga sobre la envergadura para aves de todos los tamaños, desde el colibrí hasta el albatros. La pendiente de la recta es igual a 0,55 (Greenewalt, 1977).

La velocidad puede también expresarse en función únicamente de la longitud característica L del ave o de su masa m . Sustituyendo las leyes de escala correspondientes (capítulo 6) en la ecuación anterior, resulta que para animales de forma muy parecida:

$$v \propto \sqrt{\frac{m}{S}} \propto \sqrt{\frac{L^3}{L^2}} \propto L^{\frac{1}{2}} \propto m^{\frac{1}{6}} \quad (14.29)$$

Es decir, la velocidad es proporcional a la raíz de la longitud del ala o, alternativamente, a la masa del ave elevada a la potencia 1/6.

Consideremos en primer lugar la velocidad v como la velocidad mínima con la que puede planear el ave. Si v es inferior, el peso es mayor que la fuerza de sustentación y el animal cae.

La expresión (14.29) anterior indica que, a igual forma, un ave más pequeña puede planear a menor velocidad que una más grande. Y animales más pequeños, como los insectos, pueden planear más fácilmente. Sin embargo, en el caso de los insectos, la dinámica es distinta porque el número de Reynolds es mucho más pequeño que para un ave, de modo que ese caso se considerará posteriormente. Naturalmente, de la fórmula de la sustentación se deriva que, a igualdad de peso, unas alas más grandes, es decir, con mayor superficie, también facilitan el planeo.

En cualquier caso, la expresión (14.29) implica que cuando aumenta la masa del ave, la velocidad de planeo debe aumentar, aunque debido al exponente $1/6$ en la ley de escala obtenida, este incremento de velocidad es muy lento.

Por ejemplo, veamos qué ocurre con un ave diez veces más pesada, y con la misma forma que otra. Designando con el subíndice l al ave ligera y con el subíndice p al ave pesada, resulta:

$$v_p \propto m_p^{\frac{1}{6}} = (10m_l)^{\frac{1}{6}} = 10^{\frac{1}{6}} m_l^{\frac{1}{6}} = 1,47 m_l^{\frac{1}{6}}$$

Este cálculo indica que la velocidad del ave pesada es 1,47 veces la del ave ligera. Si el ave ligera planea a 40 km/h, el ave pesada requiere una velocidad mínima de 59 km/h.

Esta condición sobre las velocidades de planeo no es demasiado restrictiva. Sin embargo, veremos a continuación que las restricciones para el despegue y para la potencia que es preciso que el animal desarrolle durante el vuelo continuo son mucho más importantes.

Hemos considerado v como la velocidad mínima de planeo, lo cual implica que v es también la velocidad mínima para el despegue. Hasta que no se alcanza esa velocidad, el peso es mayor que la fuerza de sustentación y el ave no arranca a volar. Las aves pequeñas, con pequeñas velocidades de planeo, son capaces de despegar con unos pocos aleteos rápidos partiendo del reposo. Las aves más grandes tienen que aprovechar el impulso de la carrera, un viento rápido en contra, o las dos cosas. También se pueden tirar desde un acantilado o un árbol alto para alcanzar la velocidad de planeo.

Veamos el ejemplo de un animal hipotético con forma de vencejo (*Apus apus*) pero con la envergadura del avestruz (*Struthio camelus*). Un vencejo tiene una longitud L_{venc} del orden de 10 cm y una velocidad de despegue v_{venc} de unos 20 km/h. El avestruz tiene una altura típica L_{avest} de 2,5 m. Su longitud

característica es 25 veces la del vencejo. Por tanto, su velocidad de despegue v_{avest} será:

$$v_{avest} \propto \left(\frac{L_{avest}}{L_{venc}} \right)^{\frac{1}{2}} v_{venc} = \left(\frac{2,5}{0,10} \right)^{\frac{1}{2}} v_{venc} = \sqrt{25} \times 20 = 100 \text{ km/h}$$

que es una velocidad que incluso el avestruz con su forma adaptada a la carrera no puede alcanzar, por lo que es incapaz de despegar. Además, en un avestruz la relación de masa a superficie es mucho mayor que si tuviera la forma de un vencejo, por lo que su velocidad de despegue tendría que ser aún mayor.

La potencia necesaria para el vuelo

La potencia que desarrolla el ave durante el vuelo puede descomponerse en dos componentes: la potencia necesaria para la sustentación, denominada potencia inducida p_{ind} , y la potencia necesaria para avanzar, venciendo la fuerza de arrastre F_a , denominada potencia parásita p_{par} . Recordemos que la potencia total puede expresarse como el producto de la fuerza por la velocidad (véase el capítulo 5):

$$P = Fv \quad (14.30)$$

La potencia parásita, sustituyendo la fuerza de arrastre (14.25) en la expresión anterior, es:

$$P_{par} = F_a v = C_a S_t \frac{\rho_a f v^3}{2} \quad (14.31)$$

que crece con el cubo de la velocidad del ave. S_t es la sección transversal a la dirección del movimiento.

Para estimar la potencia inducida consideraremos el siguiente modelo aproximado, representado en la figura 14.26.a. En el vuelo, el aire ejerce una fuerza ascensional $\vec{E}$ sobre el ave, que equilibra su peso mg . Por tanto, el ave ejerce una fuerza igual y de sentido contrario a $\vec{E}$ sobre el aire, que es $m\vec{g}$. Como consecuencia de esta acción, el ave impulsa cierta cantidad de aire hacia abajo con una velocidad que denominaremos inducida v_{ind} . La potencia inducida será entonces:

$$P_{ind} = mgv_{ind} \quad (14.32)$$

Para estimar el valor de la velocidad inducida en función de la velocidad de avance v del ave, consideremos la situación en el sistema de referencia en el que el ave está en reposo y, por tanto, el aire avanza hacia ella a la velocidad horizontal v . Suponemos que la masa de aire que impulsa el ave hacia abajo es la que circula por un cilindro de diámetro b igual a su envergadura y, por tanto, de sección transversal $\pi b^2/4$. El módulo de la fuerza que ejerce el ave puede calcularse con la expresión (2.8), vista en Mecánica:

$$F_{ind} = \frac{\Delta p_{ind}}{\Delta t} \quad (14.33)$$

donde Δp_{ind} es la variación del momento lineal de la masa de aire en un intervalo de tiempo Δt . Tomemos un cilindro de aire de longitud $v \times \Delta t$. La masa de aire contenida en el cilindro es igual a su volumen $\pi b^2 v \Delta t / 4$ multiplicado por la densidad del aire ρ_a . La velocidad inicial de esta masa de aire en dirección vertical es 0 y después de interaccionar con el ave es v_{ind} . De modo que:

$$\Delta p_{ind} = m \Delta v_{ind} = \frac{\pi b^2 v \Delta t \rho_a}{4} v_{ind}$$

y la fuerza inducida, que es mg , será igual, sustituyendo en la ecuación (14.33) a:

$$F_{ind} = mg = \frac{\pi b^2 v \Delta t \rho_a}{4 \Delta t} v_{ind} = \frac{\pi b^2 v \rho_a}{4} v_{ind} \quad (14.34)$$

Despejando de esta expresión la velocidad inducida se obtiene ésta en función de la velocidad de avance:

$$v_{ind} = \frac{4mg}{\pi b^2 v \rho_a}$$

y sustituyendo este valor en la expresión (14.32), obtenemos la expresión buscada para la potencia inducida:

$$P_{ind} = mg v_{ind} = \frac{4m^2 g^2}{\pi b^2 v \rho_a} \quad (14.35)$$

que varía en razón inversa a la velocidad.

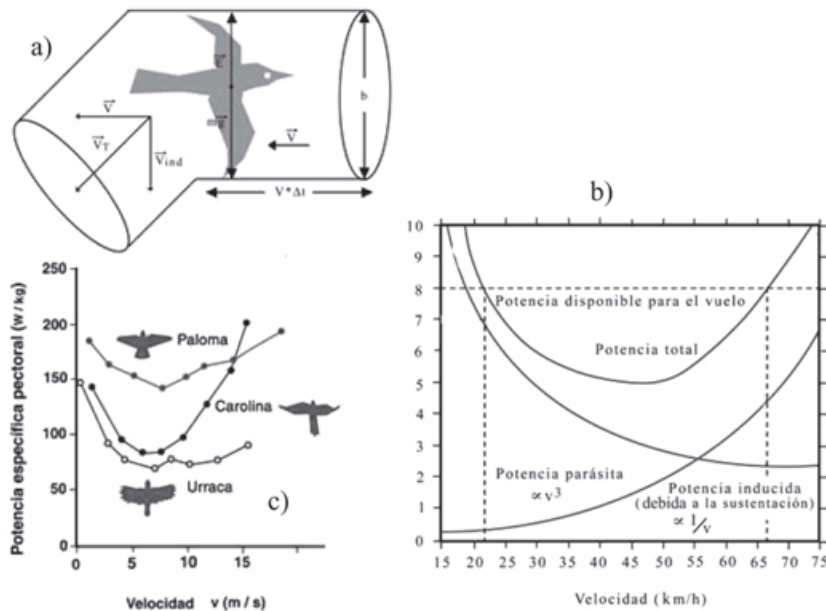


Fig. 14.26. Potencia inducida y potencia parásita en el vuelo de las aves. (a) Modelo aerodinámico para el cálculo de la potencia inducida. (b) Potencia necesaria para el vuelo de un ave del tamaño de una paloma de 400 g. La potencia total es la suma de la potencia inducida por la sustentación y de la potencia parásita necesaria para vencer la fuerza de arrastre. La potencia disponible del ave, igual a 8 W, no depende de su velocidad. De la gráfica se deduce que el ave puede aletear a velocidades comprendidas entre 22 y 66 km/h y consume la potencia mínima a 42 km/h. Para iniciar el vuelo y alcanzar la velocidad mínima de 22 km/h ha de utilizar otras técnicas de vuelo y recursos energéticos adicionales de corta duración (Greenewalt, 1977). (c) Valores experimentales de la potencia total consumida en función de la velocidad para una tórtola de collar (*Streptopelia risoria*), una carolina (*Nymphicus hollandicus*) y una urraca (*Pica pica*).

En la figura 14.26.b se representa la variación de la potencia parásita, la potencia inducida y la potencia total de un ave, en función de la velocidad. Se obtiene que existe un valor mínimo de la potencia total a cierta velocidad de vuelo.

La potencia parásita puede expresarse alométricamente en función de la longitud del ave. De la ecuación (14.31), se obtiene, teniendo en cuenta que $S_t \propto L^2$:

$$P_{par} = C_a S_t \frac{\rho_a f v^3}{2} \propto L^2 v^3 \propto L^2 L^{\frac{3}{2}} \propto L^{\frac{7}{2}} \quad (14.36)$$

donde se ha empleado que la velocidad es proporcional a $\sqrt{L}$, como se obtuvo anteriormente en la expresión (14.29). Esta ecuación impone limitaciones muy severas al tamaño máximo de un ave, ya que la fuerza muscular

sólo crece proporcionalmente a la sección de los miembros, es decir, a L^2 muy inferior a $L^{\frac{7}{2}}$.

Ejemplo. Volvamos a considerar el caso de dos aves de forma similar con tamaños iguales a un avestruz y a un vencejo. De acuerdo con la ecuación (14.36), el ave grande, en relación con la pequeña, precisa de una potencia:

$$P_{par} \propto 25^{\frac{7}{2}} = 78.125$$

Ahora bien, la masa del ave grande es:

$$m \propto L^3 = 25^3 = 15.625$$

sólo unas 15.600 veces mayor que la del vencejo, y su fuerza muscular, que es proporcional a L^2 , únicamente de:

$$F \propto L^2 = 25^2 = 625$$

625 veces la del vencejo. Estas cifras indican claramente que con el incremento de tamaño y de masa del ave, las necesidades de potencia para el vuelo se hacen irrealizables.

Los animales voladores y, muy especialmente, las aves, han desarrollado evolutivamente toda una serie de ventajas estructurales para el vuelo. Así, sus huesos son extraordinariamente ligeros y contienen cavidades aéreas. Los músculos dedicados al vuelo son muy potentes, especialmente los pectorales, y el sistema respiratorio también está adaptado a los esfuerzos necesarios para el vuelo.

14.3.7 El vuelo de los insectos

El vuelo de los insectos se produce a pequeña escala. El tamaño de los mayores insectos voladores es bastante menor que el de las aves más pequeñas. Los músculos del vuelo de los insectos se cuentan entre los tejidos animales más activos que se conocen.

El insecto volador más pequeño es la mosca *Elaphis*, que tiene una masa de un microgramo y una envergadura alar de sólo 0,2 mm. Su tamaño es parecido al del *Paramecium*. Los números de Reynolds de los insectos aleteadores varían desde 1 hasta 10.000. No son tan bajos como los que poseen los organismos unicelulares flagelados, pero son lo suficientemente pequeños como para imposibilitar el funcionamiento eficaz de alas gruesas con un diseño

convencional, como las de aves y aeroplanos. Para números de Reynolds inferiores a 50.000, un ala gruesa sufre un elevado incremento de la fuerza de arrastre y una disminución de la sustentación, mientras que las placas planas, como las alas de los insectos, son menos sensibles a las fuerzas viscosas.

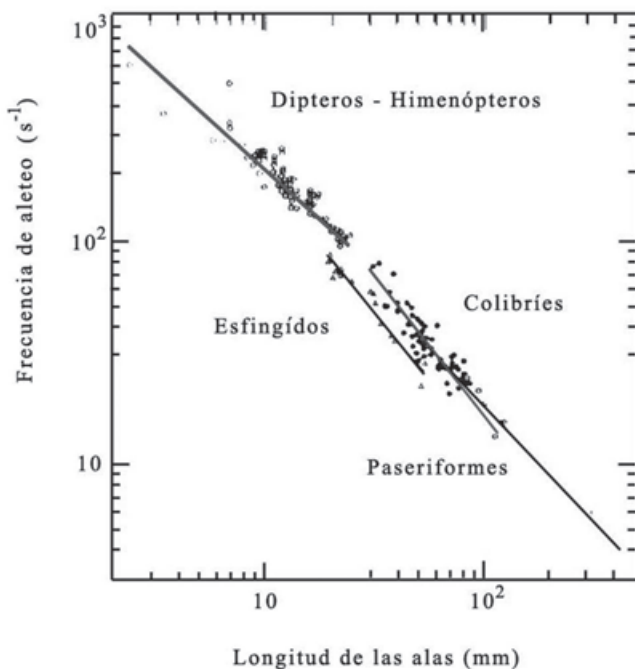


Fig. 14.27. Frecuencia de batido del ala frente a longitud de la misma, de varios insectos (moscas, avispas, mariposas) y aves. Las escalas vertical y horizontal son iguales en esta representación logarítmica, de modo que los datos se agrupan en torno a rectas, cuyas pendientes son próximas a -1 , lo cual indica que para todos ellos la frecuencia de batido es inversamente proporcional a la longitud del ala (Lighthill, 1977).

Los insectos son incapaces de planear, debido a su pequeño número de Reynolds, ya que al cesar de aletear se detendrían muy pronto. Emplean el aleteo constante para desplazarse o para mantenerse en el aire sin moverse. Empíricamente se ha constatado que la frecuencia del aleteo es inversamente proporcional a la longitud de las alas. Esta ley de escala se verifica también en el vuelo de las aves, como se observa en la figura 14.27, aunque su justificación no está del todo clara. Las frecuencias de aleteo de las aves varían aproximadamente de 1 a unos 80 s^{-1} , y las de los insectos de 20 a 500 s^{-1} . Una posible explicación se verá en el capítulo 16.

Los insectos, especialmente los más pequeños, que emplean frecuencias de aleteo más elevadas, utilizan las propiedades elásticas de sus tendones para ahorrar energía en el vuelo. En principio, en el batir de un ala hay que emplear

energía para impulsarla y, después, una cantidad similar de energía para frenarla, antes de iniciar el siguiente aleteo en sentido contrario. Sin embargo, en una estructura elástica es posible almacenar la energía utilizada en el frenado del ala y utilizarla en el siguiente impulso, como si se tratase del rebote de una pelota. La estructura que mueve las alas posee un depósito de resilina, que es una proteína con propiedades elásticas parecidas a las del caucho. La frecuencia de aleteo está sincronizada a la frecuencia natural de oscilación de la estructura elástica que controla el movimiento del ala. De este modo, buena parte de la energía para batir las alas se almacena en la resilina y ahorra energía metabólica.

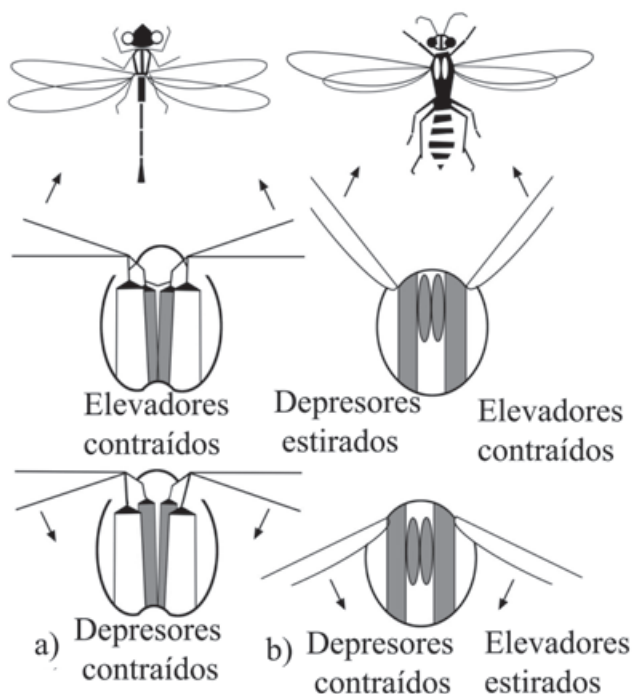


Fig. 14.28. Mecánicas de vuelo de insectos dotados de (a) músculos sincrónicos, como un caballito del diablo y (b) asincrónicos, como una avispa. En el primer caso los músculos actúan directamente sobre las articulaciones de las alas. En el segundo, los músculos deforman el techo del tórax, el cual transmite el movimiento a las alas. (Adaptada de Smith, 1965).

14.3.8 La natación

El movimiento de los animales para desplazarse en el agua es mucho más versátil que en el aire. Algunos, como las rayas, tortugas y pingüinos planean en el agua como las aves en el aire. Los cefalópodos se impulsan como cohetes mediante la propulsión a chorro accionada por sus bolsas de agua. Las langostas

avanzan dando bruscos latigazos con la cola. Los peces y mamíferos acuáticos se desplazan mediante movimientos del cuerpo, las aletas y la cola. Es lo que se llama la natación propiamente dicha. Recordemos que también el ser humano es capaz de nadar en el agua utilizando movimientos o “estilos” muy distintos.

El número de Reynolds de los peces y animales nadadores es grande, variando desde un millón en los peces pequeños hasta cien millones en una ballena azul. Las características esenciales del movimiento en un fluido viscoso con gran número de Reynolds son, por tanto, análogas a las del vuelo de las aves en el aire. Tanto la fuerza de sustentación como la fuerza de arrastre son proporcionales al cuadrado de la velocidad de natación. Una diferencia importante es que, normalmente, los peces no precisan de tanta fuerza de sustentación como las aves, ya que la diferencia de densidades entre su cuerpo y el agua es muy pequeña. Por ello, no precisan de grandes superficies como las de las alas de las aves. Salvo excepciones, como la de la ya citada raya, las aletas son relativamente pequeñas. De lo anterior se deriva otra diferencia importante. Los animales nadadores pueden partir del reposo y alcanzar su velocidad de crucero gradualmente. No necesitan una velocidad mínima para el despegue, lo que, como se ha visto anteriormente, impone severas restricciones al vuelo.

Existen dos modalidades de movimientos básicos en la natación: la anguiliforme y la carangiforme. En el primer caso, se trata de un movimiento oscilante de todo el cuerpo. En el segundo, típico, por ejemplo, de la caballa, de batidos de la cola. Muchos peces emplean para desplazarse una combinación de ellos. En ambos casos, se produce un desplazamiento del animal hacia adelante. Supongamos que un animal marino de masa m parte del reposo y acelera hasta alcanzar una velocidad v , con lo cual su momento es mv . Para conseguirlo, ha precisado comunicar al agua circundante un momento igual y de sentido contrario. En esencia, se trata de algo parecido a la propulsión del calamar. Si ha desplazado una cantidad de agua de masa M , a la que le ha comunicado la velocidad media u , se verifica:

$$mv = Mu \quad (14.37)$$

La energía cinética del animal es:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} mv^2 \quad (14.38)$$

y la del agua desplazada es:

$$E_{cin,agua} = \frac{1}{2} Mu^2 \quad (14.39)$$

El animal ha debido realizar, por tanto, el trabajo W necesario para producir estos incrementos de energía cinética, que utilizando las ecuaciones anteriores (14.38-39), puede ponerse en la forma:

$$W = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}Mu^2 = \frac{1}{2}mv^2 \left(1 + \frac{m}{M}\right) \quad (14.40)$$

Despejando en esta expresión la velocidad v del pez, resulta:

$$v = \left(\frac{2W}{m} \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

En la figura 14.29. a se representa esta función: la velocidad v del animal en función de la masa de agua M . Nótese que la velocidad máxima es $v_{\max} = \sqrt{\frac{2W}{m}}$ y corresponde al caso en el que el animal desplaza una gran masa de agua en comparación con su propia masa. Sustituyendo algunos valores representativos, se obtiene que si $M = m$, la velocidad es $0,71 v_{\max}$ y si $M = 4m$, entonces $v = 0,89 v_{\max}$.

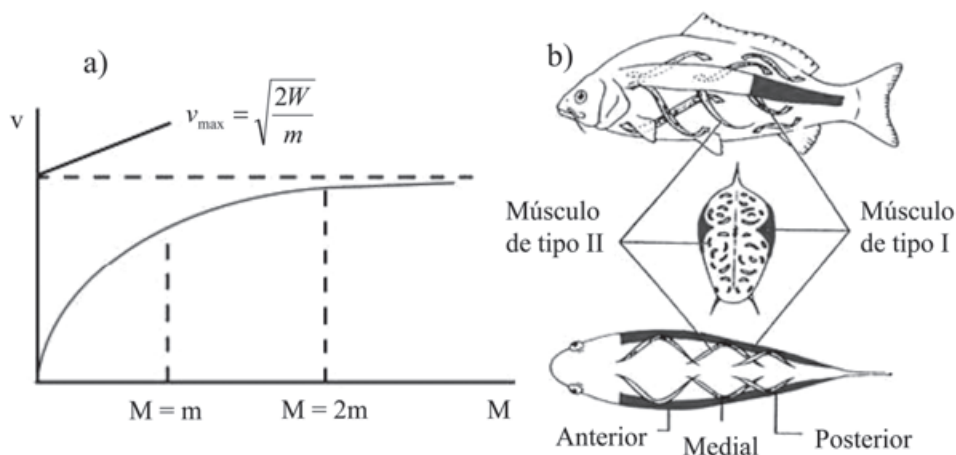


Fig. 14.29. (a) Velocidad v que alcanza un pez de masa m , capaz de realizar el trabajo muscular W , cuando desplaza una masa M de agua. (b) Fibras musculares de una carpa. Las del tipo I (músculos sombreados) se encuentran en una fina capa debajo de la piel y sirven para la natación continua, aerobia. Las del tipo II (músculos blancos) forman fibras helicoidales en el interior del cuerpo y proporcionan la potencia para la natación de arranque (anaerobia).

Una cola larga y ancha es adecuada, por tanto, para conseguir una aceleración elevada, porque es capaz de desplazar una masa de agua muy superior a la masa del animal. En este análisis no se han tenido en cuenta las pérdidas por rozamiento viscoso, ya que, dado que el número de Reynolds es alto, éstas no son importantes en el proceso de aceleración.

Hemos examinado el proceso de aceleración desde velocidad nula hasta la velocidad de crucero. Cuando el animal nada a velocidad constante, su momento es constante y, por tanto, el momento total del agua en sentido contrario a su movimiento también es constante. El animal utiliza la fuerza propulsora para vencer las fuerzas de rozamiento viscoso, esencialmente dedicadas a desplazar el agua hacia los lados, transversalmente al movimiento.

Se han realizado experimentos con la trucha *Salmo gairdneri*, de 0,30 m de longitud, y se ha constatado que pueden nadar a velocidad constante durante tiempos muy prolongados, a velocidades de unos 0,6 m/s. En este régimen el consumo metabólico es aerobio, de unos 0,15 W. Estas truchas también pueden nadar a una velocidad máxima de 2,8 m/s, mediante un consumo metabólico anaerobio de unos 6 W, pero sólo durante un intervalo de tiempo típico de un segundo. Prácticamente todos los animales nadadores son capaces de nadar en estos dos regímenes. El primero, de velocidad sostenida, se denomina velocidad activa y el segundo, velocidad de arranque.

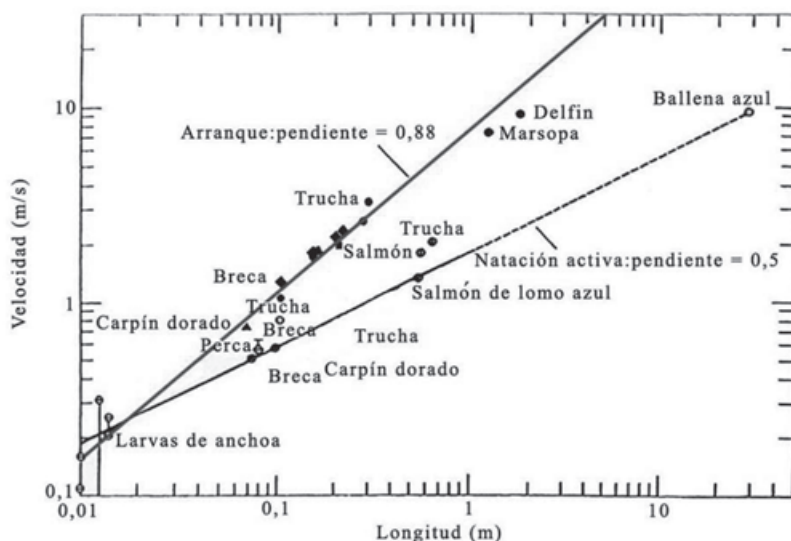


Fig. 14.30. Datos experimentales de las velocidades de arranque y de natación activa de diversos animales nadadores, representadas frente a la longitud del animal. En esta gráfica logarítmica se obtiene que las velocidades de arranque se agrupan en torno a una recta de pendiente 0,88, mientras que las de natación activa lo hacen en torno a una recta de pendiente 0,50 (Wu, 1977).

En la figura 14.30 se representa un esquema de las velocidades activas y de arranque para distintos peces y mamíferos acuáticos en función de su longitud corporal. Puede observarse que la velocidad activa sigue una ley de escala proporcional a $\sqrt{L}$, que es análoga a la del vuelo de las aves, ya que está condicionada por las fuerzas viscosas para un número de Reynolds grande. La velocidad de arranque es proporcional a $L^{0,88}$. El exponente de esta ley de escala coincide casi exactamente con el exponente alométrico asociado a la potencia metabólica máxima (véase el capítulo 7), por lo que puede suponerse que el límite a la velocidad de arranque viene condicionado por la tasa metabólica máxima del animal. Como se ve en la figura, los animales más grandes alcanzan mayores velocidades en la natación. La velocidad de arranque del delfín es de casi 10 m/s, lo que le permite dar saltos sobre la superficie del agua de unos 5 m de altura, pese a su enorme tamaño. Esa es también la velocidad activa de las grandes ballenas azules. La velocidad de arranque de una ballena azul sería, según los argumentos anteriores, extrapolando la velocidad que corresponde a su longitud, de unos 120 m/s (430 km/h). Nunca se ha observado una ballena nadando a esta velocidad y se cree que estos mamíferos sólo son capaces de realizar natación activa (hasta unos 10 m/s). En todo caso, debe subrayarse que las ballenas, a pesar de su inmenso tamaño, nadan a una velocidad considerable. Ello es posible gracias a que, a diferencia de las aves, no precisan de una velocidad mínima para el despegue.

14.4 Ejercicios propuestos

Ejercicio 14.1 Una aguja hipodérmica tiene un radio interno de 0,30 mm y una longitud de 6,0 cm. a) ¿Cuál es su resistencia al flujo de agua a 20 °C? La aguja se coloca en una jeringuilla de 2,0 cm² de sección interna. b) ¿Qué fuerza debe ejercerse sobre el émbolo para introducir suero en una vena, en la que la sangre tiene una presión manométrica de 10 mmHg, a un ritmo (caudal) de 0,50 cm³/s? Considérese la viscosidad del suero igual a la del agua.

Sol.: a) $R_f = 1,9 \times 10^{10} \text{ Pa s m}^{-3}$ b) 2,2 N

Ejercicio 14.2 Un recipiente contiene glicerina a una temperatura a la que su viscosidad es $\eta = 1,0 \text{ PI}$. A una distancia de 0,18 m por debajo de su superficie se ha conectado un capilar de 1,0 mm de radio interior y 1,5 cm de longitud. Suponiendo que el nivel de la glicerina se mantiene constante. ¿Cuánto tiempo transcurre hasta que salen 5,0 cm³ de fluido por el capilar?

Sol.: $t = 1,5 \text{ min}$

Ejercicio 14.3 En un depósito de 1,0 m de profundidad lleno de glicerina se echa una mezcla de perdigones de plomo entre los cuales unos tienen 3,0 mm de diámetro y otros 1,0 mm. ¿Cuánto tiempo más tarde llegan al fondo los perdigones pequeños que los mayores? En las condiciones del experimento la viscosidad de la glicerina era $\eta = 1,47 \text{ PI}$.

Sol.: 4 min

Ejercicio 14.4 Por un tubo fluye agua a 20 °C con un caudal de 200 cm³/s. ¿Cuál es el diámetro límite del tubo que permite que el flujo sea laminar?

Sol.: $\varnothing \leq 8,5 \text{ cm}$

Ejercicio 14.5 Comparar el valor del número de Reynolds para el flujo de sangre por a) la arteria aorta y b) un fino capilar. Tómense los datos de las tablas 13.1, 14.1 y 14.2.

Sol.: a) $N_R \approx 1.500$ b) $N_R \approx 9,3 \times 10^{-5}$

Ejercicio 14.6 La savia fluye por el xilema de un árbol, formado por capilares de 50 μm de diámetro interior. La caída de presión en la savia a lo largo del tronco es 0,10 atm por metro de longitud. ¿Cuál es el caudal de savia en cada capilar? Tómesese la viscosidad de la savia igual a la del agua.

Sol.: $Q = 1,55 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$

Ejercicio 14.7 Se realiza una transfusión de sangre colocando el frasco a una altura de 60 cm sobre el brazo del paciente en el que se inyecta la sangre. La aguja tiene un radio interior de 0,20 mm y una longitud de 6,0 cm. La sangre se inyecta a un ritmo de 1,68 cm³/min. Calcular la viscosidad de la sangre, sabiendo que su densidad es 1.020 kg/m³ y suponiendo que la presión manométrica en el interior de la vena es cero.

Sol.: $\eta = 2,2 \times 10^{-3} \text{ PI}$

Ejercicio 14.8 Cierta músculo de una persona está irrigado por 1,2 millones de capilares arteriales, que podemos suponer que están conectados en paralelo, de una longitud media de 2,0 mm y un radio medio de 2,0 μm . La caída de presión en cada capilar es 20 mmHg. Calcular a) la resistencia al flujo de sangre en el músculo y b) la potencia disipada por el flujo.

Sol.: a) $R_f = 1,95 \times 10^{11} \text{ Pa s m}^{-3}$ b) $P = 3,6 \times 10^{-5} \text{ W}$

Ejercicio 14.9 Una bacteria esférica flagelada de 1,0 μm de radio avanza en agua a una velocidad de 2,0 mm/s. La fuerza de impulsión ejercida por sus flagelos al girar con velocidad angular (pulsación) ω es $F = 5 \times 10^{-11} \omega \text{ N}$.

a) ¿Con qué frecuencia f giran sus flagelos? b) ¿Cuál es el número de Reynolds del movimiento? c) ¿Qué potencia desarrolla?

a) $v = 0,12$ vuelta/s b) $N_R = 2 \times 10^{-3}$ c) $P = 7,6 \times 10^{-14}$ W

Ejercicio 14.10 Calcular la potencia inducida y la potencia parásita de un vencejo, cuya masa es 50 g y su envergadura 30 cm, volando a una velocidad de a) 10 m/s y b) 30 m/s. Suponer que su coeficiente de sustentación es 0,60 y que su sección transversal en el vuelo vale 120 cm².

Sol.: a) $P_{ind} = 0,28$ W, $P_{par} = 4,3$ W b) $P_{ind} = 0,094$ W, $P_{par} = 117$ W

Ejercicio 14.11 Un atún de gran tamaño nada a una velocidad de 3,0 m/s. a) ¿Cuánto vale la fuerza de arrastre? b) ¿Qué potencia debe desarrollar para mantener esa velocidad? Considerar la sección transversal del animal como un disco de 0,20 m de radio y el coeficiente de arrastre igual a 0,80. El número de Reynolds de este movimiento es lo suficientemente elevado para suponer que la fuerza de arrastre es proporcional al cuadrado de la velocidad.

Sol.: a) $F_a \approx 450$ N b) $P \approx 1350$ W

Ejercicio 14.12 Una ballena azul de 120 toneladas de masa puede nadar a una velocidad máxima de 8,0 m/s. a) ¿Qué trabajo debe realizar para alcanzar esta velocidad partiendo del reposo? b) ¿Cuál es la velocidad de crucero de la ballena si en esta situación desplaza a su paso 60 toneladas de agua?

Sol.: a) $W = 3,8$ MJ b) $v = 4,6$ m/s

14.5 Referencias

Aguilar Gutiérrez, Miguel. *Biomecánica: la Física y la Biología*. CSIC, 2000

Alexander, R.M. *Locomotion of Animals*. Blackie, 1982

Berg, *Swimming and flying in Nature*. Plenum Pr. (1975)

Berg, H.C. *Random Walks in Biology*. Princeton Univ. Press, 1983

F. Bernis. *Los vencejos*. Ed. Complutense, 1988

Bligh, J.; Clousley-Thompson, J.L. y Macdonald, A.G. *Environmental Physiology of Animals*. Blackwell, 1976

Eckert, R.; Randall, D.; Burggren, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998

Feigl, E.O. "Physics of the cardiovascular system". *Physiology and Biophysics*, Saunders (1974)

Greenewalt, C.H. "The flight of birds". *Trans. Am. Philosophical Society*, vol 65 (1977)

Guyton, A.C. *Tratado de Fisiología Médica*. Importecnica, 1977

Hertel, H. *Structure, form, movement*. Reinhold Publ. (1963)

Landau, L.D. *Curso de Física General*. Mir, 1984

Landau, L.D. *Mecánica de fluidos*. Reverté, 1986

Lighthill, J. "Introduction to the scaling of aerial locomotion". *Scale effects in animal locomotion*, Academic Press, 1977

McMahon, T.A. y Bonner, J. T. *Tamaño y vida*. Labor, 1986

Martini, F. y Timmons, M.J. *Human anatomy*. Prentice-Hall, 1995

Nachtigall, W. *Physiology of Movement-Biomechanics*. Fischer Verlag

Patton, H.D.; Fuchs, A.F.; Hille, B.; Scher, A.M. y Steiner, R. *Textbook of Physiology*. Saunders, 1989

Purcell, E.M. "Life at low Reynolds number". *American Journal of Physics*, 45, 1977

Randall, D.; Burggreen, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998

Sleigh, M.A. y Blake, J.R. *Scale effects in animal locomotion*. Academic Press, 1977.

Smith, D.S. "The Flight Muscles of Insects". *Scientific American*, 212 (1965)15

Tobalske, B.W.; Hedrick, T.L.; Dial, K.P. y Biewener, A.A. "Comparative power curves in bird flight". *Nature* 421, 2003

Savéliev, I.V. *Curso de Física General*. Mir, 1989

White, R.J. "Weightlessness and the Human Body". *Scientific American*, Sept. 1998.

Wu, T.Y. *Scale effects in animal locomotion*. Academic Press, 1977

<http://www.damisela.com>

<http://www.fortunecity.com>

<http://worldkids.net>

Capítulo 15. Fenómenos de superficie y disoluciones

15.1 Introducción

En los capítulos anteriores se han tratado las propiedades físicas esenciales de los gases y los líquidos, pero se han considerado únicamente las propiedades de sustancias puras y no se han estudiado los fenómenos de superficie, que surgen cuando el fluido está en contacto con otro medio. Tampoco se han estudiado las disoluciones o mezclas de varias sustancias puras.

En este capítulo se tratan elementalmente ambas cuestiones, que son de gran interés para la Biología, especialmente, para la Biología celular y la Fisiología. La materia viva está compuesta, básicamente, por disoluciones de gran número de sustancias, sólidas, líquidas y gaseosas, en medio acuoso. Las células, que contienen estas disoluciones, están recubiertas de una membrana semipermeable que regula el paso de unas sustancias u otras del interior al exterior o viceversa. La propia membrana celular posee una cierta resistencia al cambio de tamaño de su superficie y a la rotura, que están íntimamente relacionadas con la entrada y salida de disolvente, de nutrientes y de productos de desecho.

En las siguientes secciones se describen los fundamentos físicos básicos de estos comportamientos.

15.2 Tensión superficial

Las moléculas que se encuentran en la superficie de separación entre un líquido y un gas o un sólido están en condiciones diferentes a las que se encuentran en el interior del volumen del líquido. Cuando están en el interior, se encuentran rodeadas por todos lados de moléculas iguales. Sin embargo, en la superficie sólo tienen moléculas iguales por un lado, mientras que por el otro interactúan con las moléculas del vapor o del sólido con las que están

en contacto. Esto implica que, en promedio, su energía potencial es distinta de la de las moléculas situadas en el interior del volumen. Al adentrarse unas pocas capas moleculares desde la superficie hacia el interior, la energía potencial de las moléculas se va acomodando a la que tienen en promedio en el volumen. Esta diferencia media de energía potencial entre las moléculas que se encuentran cerca de la superficie y las que se encuentran en el interior del volumen se denomina **energía superficial** U_{sup} .

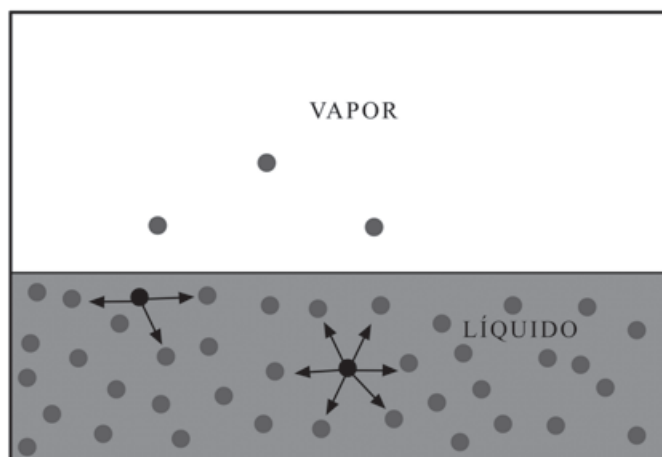


Fig. 15.1. Representación esquemática de las moléculas de un líquido en equilibrio con su vapor. Las moléculas del líquido más próximas a la superficie de separación entre ambas fases están sometidas a fuerzas distintas que las moléculas más internas.

La energía superficial debe ser, lógicamente, proporcional al área S de la superficie que se considera. Por tanto,

$$U_{sup} = \gamma S \quad (15.1)$$

La constante de proporcionalidad γ se denomina **coeficiente de tensión superficial** y depende de la naturaleza de los medios en contacto y de su estado.

Como se ha visto anteriormente, el estado más estable de un sistema es el de menor energía potencial, compatible con las condiciones de contorno. Si $\gamma < 0$, entonces el sistema evolucionaría para maximizar la superficie de contacto, de modo que la energía superficial (15.1) fuese la menor posible. Con ello, la superficie tendería a aumentar indefinidamente, mezclándose las dos sustancias por completo y desapareciendo dicha superficie de separación entre ambas. Por lo tanto, dado que dicha superficie se mantiene, se sigue que el coeficiente γ ha de ser mayor que cero. Por tanto, nuevamente según la expresión (15.1), el sistema más estable corresponde a una superficie de

separación mínima. Ésta es la razón de que las gotas de líquido sean esféricas, ya que la esfera proporciona la superficie mínima para un volumen dado.

La medida experimental del coeficiente de tensión superficial de un líquido puede realizarse con un dispositivo como el de la figura 15.2.

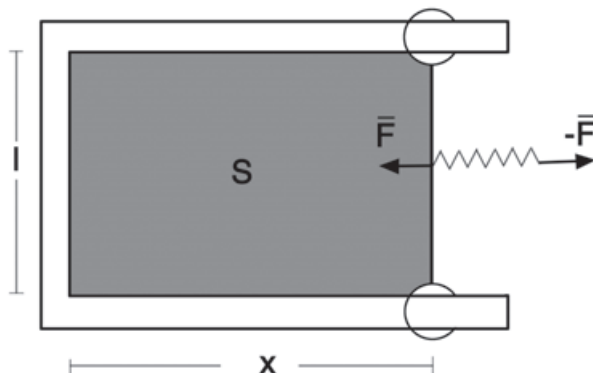


Fig.15.2. Dispositivo para la medida de la tensión superficial γ de un líquido. La película de líquido ocupa el cuadro y ejerce una fuerza $\vec{F}$ sobre la varilla móvil, que tiende a disminuir la superficie libre del líquido. Esta fuerza puede equilibrarse y medirse mediante un resorte que ejerce la fuerza $-\vec{F}$, igual y de sentido contrario a la anterior.

Sea un cuadro de alambre con un lado de longitud l , que puede desplazarse, tal como se representa en la figura 15.2, de modo que puede aumentar la superficie S de dicho cuadro. Sobre el mismo se extiende una capa de líquido. El líquido ejerce una fuerza atractiva $\vec{F}$ sobre la varilla móvil debida a la energía de la superficie de contacto entre el líquido y el aire, que tiende a disminuir dicha superficie. Como sabemos, la fuerza que deriva de una energía potencial puede expresarse como el gradiente de la energía potencial cambiado de signo. En este caso el problema puede tratarse en una dimensión, ya que la fuerza y el posible desplazamiento de la varilla se producen en la misma dirección, como se observa en la figura. Por tanto, el gradiente se reduce a una derivada ordinaria:

$$F = -\frac{dU_{\text{sup}}}{dx} = -2\gamma \frac{dS}{dx}$$

El signo menos indica que la fuerza se opone al incremento de superficie. El factor 2 procede del hecho de que la capa de líquido tiene dos superficies libres, una delante y otra detrás. El área de cada una de ellas es, como se observa en la figura, $S = lx$. Así, sustituyendo S en la expresión anterior, resulta finalmente que la fuerza es igual a:

$$F = -2\gamma l \quad (15.2)$$

En los problemas relacionados con la tensión superficial debe tenerse cuidado con el hecho de si la capa tiene una superficie libre o dos. En el dispositivo anterior son dos, igual que en el caso de una pompa. En cambio, la superficie libre de un líquido en un recipiente o de una gota de líquido es una. Es necesario considerar que una delgada lámina de líquido tiene dos superficies porque la tensión superficial surge de la diferencia de energía provocada por unas pocas capas de moléculas próximas a la superficie, en cualquier caso menos de diez. En cambio, las láminas de líquido que se forman en el dispositivo de la figura anterior o en una pompa, por muy delgadas que sean, constan de, al menos, varios miles de capas de moléculas. Nótese que en este último caso de dos superficies libres la longitud de contacto entre el líquido y la varilla es $2l$.

Definición. Coeficiente de tensión superficial. El coeficiente de tensión superficial γ de un líquido, o simplemente la tensión superficial, es la fuerza por unidad de longitud que ejerce la superficie del líquido sobre cualquier línea que se considere en la superficie. La fuerza está situada en el plano de la superficie del líquido, tiene la dirección perpendicular a la línea considerada y su sentido es tal que tiende a disminuir el área de dicha superficie. Las dimensiones de este coeficiente son, por tanto:

$$[\gamma] = \frac{[F]}{[L]} = \frac{MLT^{-2}}{L} = MT^{-2}$$

Las unidades en el sistema SI se deducen de la definición y son $N m^{-1}$.

El coeficiente de tensión superficial también se puede interpretar, como se hizo más arriba, como la energía superficial por unidad de superficie. Por tanto, también puede expresarse en $J m^{-2}$. Ambas unidades son idénticas.

La tensión superficial de un líquido puede disminuir debido a la adsorción de otras sustancias en la superficie del líquido. Esta cuestión se estudia más adelante.

Tabla 15.1. Tensión superficial de algunos líquidos en contacto con el aire		
Líquido	Tensión superficial ($N m^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}C$)
Aceite de oliva	$3,20 \times 10^{-2}$	20
Agua	$7,28 \times 10^{-2}$	20
	$5,89 \times 10^{-2}$	100
Alcohol etílico	$2,23 \times 10^{-2}$	20
Glicerina	$6,31 \times 10^{-2}$	20
Mercurio	$46,5 \times 10^{-2}$	20

Existe cierta tendencia intuitiva a asociar la tensión superficial de un líquido a su coeficiente de viscosidad. Sin embargo, no existe ninguna correlación entre estas magnitudes. Obsérvese, por ejemplo, que el aceite de oliva es más viscoso que el agua, pero su tensión superficial es más pequeña. Lo contrario ocurre con el mercurio, que tiene una tensión superficial seis veces superior a la del agua, mientras que las viscosidades de ambos líquidos son parecidas.

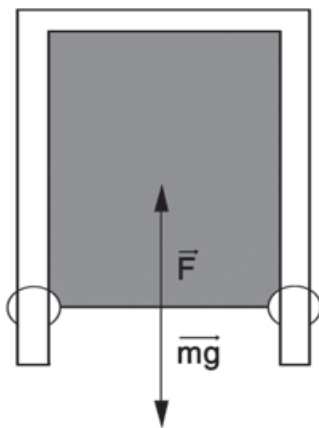


Fig. 15.3. La película de agua ejerce una fuerza $\vec{F}$, debida a la tensión superficial, que se equilibra con el peso $\vec{mg}$ de la varilla móvil.

Los sólidos también tienen tensión superficial. Sin embargo, su medida y sus consecuencias no son tan simples como en los líquidos. En este texto no se aborda esta cuestión.

Ejemplo. Tensión superficial. En la figura 15.3 se representa un experimento diseñado para medir el valor del coeficiente de tensión superficial del agua. El trozo de alambre que forma el límite inferior del rectángulo puede desplazarse sin rozamiento en la dirección vertical. En el rectángulo hay una película de agua. El trozo de alambre está en equilibrio, sometido a la tensión superficial de la película de agua y a su peso. La masa del alambre es 0,74 g y su longitud 5 cm. ¿Cuánto vale el coeficiente γ de tensión superficial del agua?

Se despeja γ de la fórmula anterior (15.2) y se sustituyen los datos, resultando:

$$\gamma = \frac{F}{2l} = \frac{mg}{2l} = \frac{0,74 \times 10^{-3} \times 9,8}{2 \times 0,05} = 7,25 \times 10^{-2} \text{ N/m}$$

Se ha expresado la masa en kilogramos y la longitud en metros, con lo que todos los valores están expresados en unidades SI. Por tanto, el resultado se obtiene también en unidades SI.

Otro efecto de la tensión superficial es que la superficie del líquido se comporta como una película que ofrece cierta resistencia a su deformación y, por tanto, a romperse. Ello se debe a que la rotura de la película superficial produce un aumento del área de la superficie y, por tanto, de la energía potencial. El agua, siempre presente en los fenómenos biológicos, tiene un coeficiente de tensión superficial más elevado que el resto de los líquidos ordinarios, a excepción del mercurio, como se comprueba en la tabla 15.1. Por ello, este efecto de la tensión superficial es muy intenso en el agua. Esta es la razón de que las hojas de las plantas floten en las aguas tranquilas, a pesar de que su densidad sea algo mayor que la del agua. Veamos algunos otros ejemplos.

Algunos insectos viven sobre la película superficial del agua. El zapatero *Rhagovelia*, muy abundante en los estanques, aprovecha su pequeña masa, de unos 50 mg, y sus extremidades muy extendidas, para moverse cómodamente sobre la película superficial.

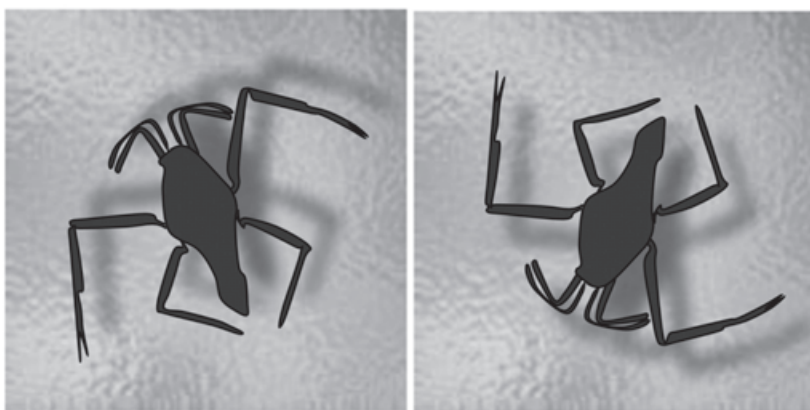


Fig. 15.4. El zapatero *Rhagovelia* es un insecto que llega a medir 8 mm de longitud y habita sobre la superficie del agua en zonas abrigadas de ríos y arroyos. Se sostiene sobre el agua gracias a la tensión superficial del líquido. Los extremos de las patas tienen “plumas” que les facilitan la sustentación y hacen posible que se desplacen a gran velocidad. Se mueven continuamente.

Los desinfectantes suelen ser líquidos de pequeña tensión superficial. Ello permite que puedan extenderse con facilidad alrededor de las bacterias, aislándolas de sus nutrientes.

La tensión superficial del agua dificulta que ésta penetre fácilmente por los poros muy pequeños. En la tabla de coeficientes de tensión superficial se aprecia que la tensión superficial del agua disminuye significativamente con el aumento de temperatura. Al utilizar agua para el lavado de ropa o para la higiene personal ésta es más eficaz a mayor temperatura, debido a la

disminución de tensión superficial y al consiguiente incremento de la posibilidad de entrar por poros más diminutos.

La disminución de la tensión superficial de un líquido se consigue también mediante las **sustancias tensioactivas**, que basan su funcionamiento en la adsorción.

La adsorción

Se denomina *adsorción* a la acumulación de sustancias en la superficie de un líquido o un sólido. Aquí se examina la adsorción de sustancias en la superficie de un líquido.

Las sustancias adsorbidas pueden ser gases, líquidos o sustancias disueltas cuando se trata de una disolución. La adsorción de sustancias en una superficie *siempre* disminuye la tensión superficial de la superficie. Ello se debe a que si una sustancia, al depositarse sobre otra, aumentara su energía de superficie, entonces estaríamos en un estado menos estable y la sustancia no permanecería adsorbida. Por tanto, sólo algunas sustancias son susceptibles de depositarse en una superficie, reduciendo su tensión superficial. Estas sustancias se denominan *tensioactivas* o, lo que es lo mismo, agentes con actividad superficial.

Los jabones y detergentes son sustancias tensioactivas en el agua. Reducen su tensión superficial y, por tanto, facilitan que ésta se adentre en las irregularidades de la piel o de los tejidos. Como veremos a continuación, la disminución de tensión superficial facilita igualmente que el líquido “moje” más los tejidos, lo cual permite la difusión de las manchas al agua. La formación de burbujas o pompas en el agua jabonosa también se debe a la citada disminución de la tensión superficial.

Como ejemplo de prueba clínica relacionada con la tensión superficial puede citarse el método Hay de diagnóstico de la ictericia consistente en echar azufre en polvo sobre la orina del paciente. La orina normal tiene una tensión superficial de $6,6 \times 10^{-2}$ N/m y las partículas de polvo no pueden romper la película superficial por su propio peso, pero en el paciente con ictericia, la bilis reduce la tensión superficial a $5,5 \times 10^{-2}$ N/m y ello es suficiente para que las partículas de polvo se sumerjan. Si el azufre no flota en la superficie, el paciente tiene la enfermedad.

15.2.1 La burbuja, la gota y la pompa

Las burbujas son esferas que separan una fase líquida de una fase gaseosa. Por ejemplo, cuando hierve el agua, el interior de las burbujas contiene vapor de agua y en el exterior hay agua líquida. En el caso de las gotas, el líquido está dentro y el gas fuera. Las pompas, por ejemplo, de agua jabonosa, están

formadas por una capa de líquido que forma una envoltura esférica que separa el gas de dentro del de fuera.

Consideraremos a continuación el equilibrio mecánico de una pompa de radio r formada por una película de líquido de tensión superficial γ . Como sabe todo el mundo, la pompa adopta una forma perfectamente esférica. La forma es consecuencia de la existencia de la tensión superficial, ya que la esfera es la forma geométrica que tiene una superficie menor para un volumen dado. La presión en el interior de la pompa p_i ha de ser mayor que la presión p_e en el exterior. Ello se debe a que el gas del interior está sometido a la presión exterior más la que se deriva de la fuerza elástica que ejerce la película de líquido. El siguiente cálculo confirma que esta hipótesis es correcta. No es necesario considerar la gravedad en este análisis, ya que el peso de la pompa es muy pequeño en comparación con las fuerzas existentes asociadas a las presiones. En la figura 15.5.a se representa un esquema de la pompa.

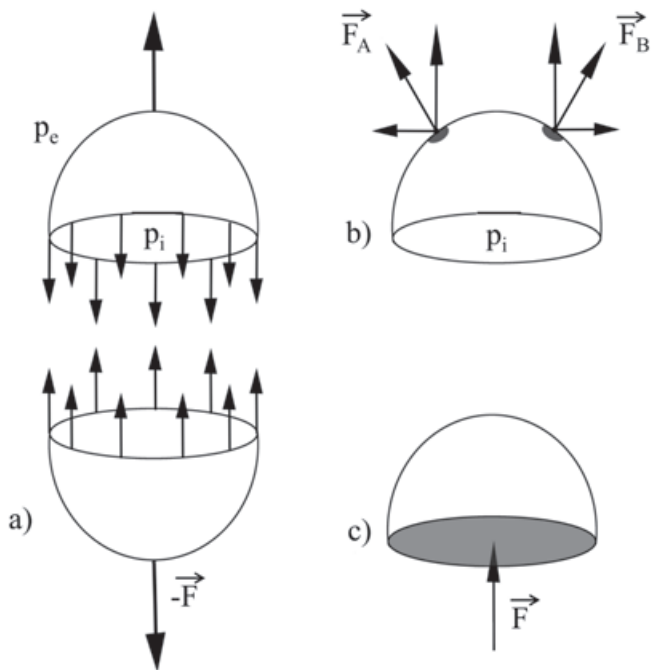


Fig. 15.5. Esquema para la deducción de la ley de Laplace. (a) Pompa dividida por un plano imaginario en dos mitades. Las fuerzas que actúan sobre el perímetro circular superior son ejercidas por la tensión superficial del perímetro de la mitad inferior. (b) A y B son las fuerzas netas que actúan sobre las pequeñas superficies A y B, debidas a la diferencia de presiones $p_i - p_e$ entre el interior y el exterior de la pompa. Como puede verse en la figura, las componentes horizontales de estas dos fuerzas se anulan y las componentes verticales se suman. (c) La suma de todas las fuerzas análogas a las representadas en b), que actúan sobre toda la superficie del casquete superior, es equivalente a la resultante, actuando sobre el semicírculo plano que limita el casquete por debajo.

Ésta ha sido dividida imaginariamente en dos mitades por un plano horizontal para estudiar su equilibrio mecánico. Fijémonos en la mitad superior. Sobre ella actúan una serie de fuerzas, que pueden agruparse en dos: las fuerzas de presión que tienden a expandirla y las fuerzas de tensión superficial que tienden a contraerla reduciendo su superficie.

Hacia abajo actúa la tensión superficial ejercida por la otra mitad de la pompa en todo el perímetro de la semiesfera. En cada trozo de perímetro actúa una fuerza vertical hacia abajo que tira de la superficie de arriba para que no se expanda. Todas estas fuerzas son paralelas y tienen el mismo sentido, de modo que según la definición de coeficiente de tensión superficial, el módulo de la suma de todas estas fuerzas F es igual al coeficiente de tensión superficial multiplicado por la longitud de película. La longitud es el perímetro de la circunferencia que limita la mitad superior de la pompa y es igual a $2\pi r$. Con la tensión superficial γ debe incluirse un factor 2, ya que la película tiene dos superficies de separación líquido-gas, la interior y la exterior. Por tanto, la expresión (15.2) queda en la forma:

$$F = 2\pi r \times 2\gamma = 4\pi r\gamma \quad (15.3)$$

donde se ha prescindido del signo negativo porque, geoméricamente, ya hemos establecido que esta fuerza actúa hacia abajo.

Hacia arriba actúa la fuerza que se deriva de la diferencia de presiones entre el gas de dentro de la semiesfera y el gas de fuera. Esta fuerza es la suma de todas las fuerzas que actúan sobre los trocitos de película que forman el casquete superior. En la figura 15.5.b se representan las fuerzas sobre dos trocitos de superficie A y B simétricos respecto al eje vertical, y se aprecia que las componentes horizontales se anulan, por ser iguales y de sentido contrario, y las componentes verticales se suman. Por tanto, la suma de todas estas fuerzas de presión es una fuerza vertical con sentido hacia arriba que, en el equilibrio, debe ser igual y opuesta a la que actúa sobre el círculo que limita el casquete por debajo. La componente vertical de la fuerza debida a la diferencia de presiones será igual a la que se obtiene sobre la proyección de la superficie del casquete sobre el plano horizontal, es decir, igual a la diferencia de presiones multiplicada por πr^2 . La fuerza hacia arriba es, por tanto:

$$F = \pi r^2 (p_i - p_e) = \pi r^2 \Delta p$$

En el equilibrio, esta fuerza y la que se ha calculado más arriba (15.3) son iguales y de sentido contrario, por lo que, despejando la diferencia de presiones, se obtiene:

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r} \quad (15.4)$$

Esta expresión se denomina **ley de Laplace** en honor de Pierre Simon, marqués de Laplace (1747-1827), físico y matemático francés. Entre otros muchos hallazgos, colaboró con Lavoisier para demostrar que la respiración de los seres vivos es una forma de combustión. También estudió la capilaridad.

La **ley de Laplace** es igualmente válida **para una gota o una burbuja**, aunque en estos casos en que sólo hay una superficie libre, debe sustituirse el factor 4 por un factor 2, de acuerdo el análisis realizado más arriba, con lo que la expresión (15.4) adquiere la forma:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Veamos las consecuencias de la ley de Laplace. La diferencia de presiones entre el interior y el exterior de la pompa es proporcional al coeficiente de tensión superficial, como era de esperar. Cuanto mayor es la fuerza necesaria para extender la película de líquido, mayor es la diferencia de presiones necesaria para mantener el equilibrio de la pompa. En cambio, la dependencia con el radio de la pompa es más inesperada. La fórmula indica que para radios más pequeños, la diferencia de presiones es mayor. En particular, cuando el radio tiende a cero, la diferencia de presiones tiende a ser infinita. Esta divergencia tiene mucha importancia en los fenómenos de ebullición de líquidos y condensación de gases. Los primeros estadios de la formación de una burbuja o de una gota son muy poco favorables energéticamente, debido al elevado valor que debe adquirir la presión en el interior de la burbuja cuando ésta es muy pequeña. Esta es la razón de que existan los estados metaestables de vapor sobresaturado y de líquido sobrecalentado que se han estudiado en el capítulo 11. La formación de las gotas de lluvia, por ejemplo, se produce alrededor de centros de nucleación, que son partículas de polvo dispersado por la atmósfera.

Debe subrayarse que, hasta ahora, en el estudio de gases y fluidos, en contacto entre sí o con paredes sólidas, se había dado por supuesto que la presión en las dos fases en contacto es la misma. Normalmente, esta afirmación es correcta. Sin embargo, la ley de Laplace indica que cuando la superficie de separación de fases es curva, debido a la acción de la tensión superficial, la presión es mayor en la parte cóncava de la superficie que en la convexa, y que esta diferencia de presiones aumenta al disminuir el radio de la curvatura. Este hecho es la base del fenómeno de la capilaridad, que estudiamos más adelante.

15.2.2 Los alveolos pulmonares de los mamíferos

Algunos aspectos del funcionamiento de los alveolos pulmonares de los mamíferos, aves, reptiles y anfibios pueden comprenderse gracias a las nociones sobre tensión superficial y sobre las presiones de una burbuja que se acaban de explicar. En estos animales la difusión del oxígeno a la sangre, y del dióxido de carbono y el agua al aire, se realiza en la parte más interior del conducto respiratorio, a través de las paredes de unos saquitos denominados alveolos.

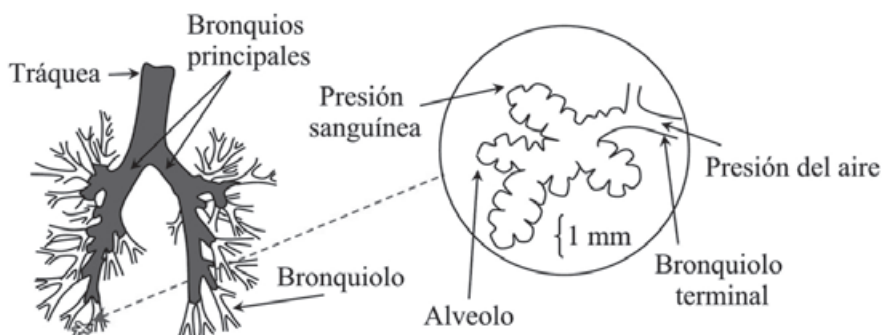


Fig 15.6. En los pulmones de los mamíferos la transferencia de gases entre el aire y la sangre se produce a través de la pared de los saquitos en que se ramifica el sistema respiratorio, que se denominan alveolos. En su interior se encuentra el aire, mientras que por fuera circula la sangre.

El aire llega por la tráquea hasta los bronquios y bronquiolos y es conducido hasta los alveolos pulmonares. Los alveolos tienen distintos tamaños, con diámetros de 50 a 300 μm , cuando están comprimidos. El diámetro se expande hasta el doble, unas doce veces por minuto en los seres humanos, que es su ritmo respiratorio. Por el contrario, algunos anfibios, como *Amphiuma*, suben a la superficie del agua una vez cada hora para respirar. En todos los casos, por la pared exterior de los alveolos circula lentamente la sangre por capilares de unos 10 μm de diámetro, donde se produce la difusión del oxígeno a la sangre, y la del dióxido de carbono y del agua al aire que se respira.

Los alveolos están recubiertos de grasas tensioactivas que reducen hasta en un factor 15 la tensión superficial. El lípido predominante en esta sustancia es el dipalmitato de lecitina. Las moléculas de esta lipoproteína son muy largas y se alinean paralelamente. Este compuesto tensioactivo cumple dos funciones principales. Por un lado, provoca que la tensión superficial de los alveolos sea muy pequeña cuando éstos se expanden. Con ello se reduce muy sustancialmente el trabajo mecánico necesario para la expansión de los alveolos y, por tanto, la fatiga producida por la respiración. También se reduce, de acuerdo con la ley de Laplace, la diferencia de presiones entre el interior y el exterior

de los alveolos, que es la diferencia de presiones entre la cavidad pulmonar y la presión de la sangre en los capilares del pulmón.

Por otro lado, estos tensioactivos evitan el colapso de los alveolos pequeños, como se explica a continuación.

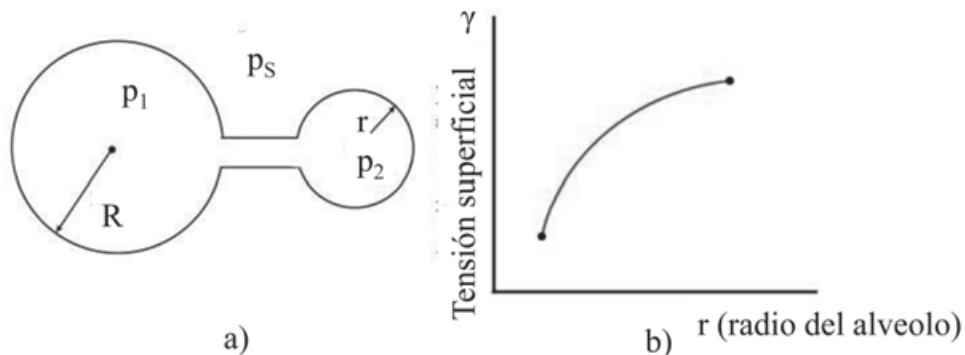


Fig. 15.7. (a) Esquema de colapso alveolar. Las dos esferas representan sendos alveolos rodeados de sangre a la presión p_s , que es igual para ambos. De acuerdo con la ley de Laplace, la presión p_2 en el interior del alveolo pequeño es mayor que la presión p_1 del interior del alveolo grande, porque r es menor que R . Cuando se establece comunicación entre los dos alveolos, el aire fluye del pequeño al grande, impulsado por el gradiente de presiones y el alveolo pequeño se colapsa. (b) El tensioactivo de los pulmones evita el colapso alveolar. Gracias a la estructura molecular longitudinal del tensioactivo, su acción es más intensa cuando el radio de un mismo alveolo es pequeño que cuando es más grande, como se observa en la gráfica, que representa el valor de la tensión superficial del alveolo pulmonar con tensioactivo, en función de su radio. Este mecanismo favorece que se equilibren las presiones internas de los alveolos de distinto tamaño, lo cual evita el colapso alveolar.

Como se ha comentado, en los pulmones hay alveolos grandes y pequeños, que están comunicados entre sí. La ley de Laplace (15.4) indica que, cuando la presión exterior a los alveolos, que es la presión sanguínea, es la misma, la presión interior es mayor en los alveolos pequeños que en los grandes. Este hecho provoca una tendencia a que los alveolos pequeños sean engullidos por los grandes, porque el gas de los alveolos pequeños, a mayor presión, tiende a fluir hacia los alveolos grandes, que están a menor presión. Esta situación se representa en la figura 15.7. Si continúa este proceso, desaparecen todos los alveolos pequeños, lo que produciría un colapso pulmonar. Afortunadamente, las grasas tensioactivas de las paredes alveolares tienen un comportamiento dinámico que evita esta catástrofe. Cuando la pared del alveolo está comprimida, el efecto del tensioactivo es muy intenso y la tensión superficial disminuye mucho, porque las largas moléculas lipídicas están muy próximas. Sin embargo, cuando la pared se expande, las moléculas lipídicas se separan y la tensión superficial experimenta una disminución menor, respecto de su

valor sin tensioactivo. Este fenómeno permite la nivelación de las presiones internas de los alveolos más pequeños con los más grandes y evita el colapso pulmonar.

En los mamíferos se comienzan a producir las sustancias tensioactivas pulmonares poco antes del parto, ya que no son necesarias para el feto. Cuando, debido a algún trastorno, un niño recién nacido carece de ellas, tiene grandes dificultades para respirar y puede morir por asfixia al nacer. Esta situación, denominada *síndrome de sufrimiento respiratorio* del recién nacido, se puede remediar clínicamente mediante respiración asistida por medios mecánicos y estimulando la formación de estos compuestos. Se ha comprobado que el cortisol favorece la formación de los tensioactivos pulmonares, de modo que es frecuente administrar esta sustancia a las mujeres con probabilidad de tener un parto prematuro y, por tanto, dar a luz a una criatura que aún no sintetiza estas sustancias. De hecho, una de las causas por las que los recién nacidos no son viables antes de cierta duración del embarazo es la incapacidad de sintetizar los tensioactivos.

Algunos peces que construyen nidos con burbujas también producen sustancias tensioactivas, que transmiten a la película que forma la burbuja, disminuyendo su tensión superficial. Con ello, la diferencia de presión entre el interior de la burbuja y el agua exterior se reduce y, por tanto, la energía que consume el pez para inflarla es menor.

Ejemplo. Tensión superficial de los alveolos pulmonares. En ausencia de sustancias tensioactivas, la tensión superficial de las paredes alveolares o *tensión parietal* γ es $0,05 \text{ Nm}^{-1}$. Calculemos la diferencia de presiones Δp en un alveolo hinchado, cuyo radio r es $10^{-4} \text{ m} = 100 \mu\text{m}$. Aplicando la fórmula de Laplace (15.4), se obtiene:

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r} = \frac{4 \times 0,05}{10^{-4}} = 2.000 \text{ Pa} = \frac{2.000 \times 760}{101 \times 10^3} = 15 \text{ torr} \approx 0,020 \text{ atm}$$

Ya se ha comentado anteriormente que con el alveolo hinchado el tensioactivo pulmonar tiene poco efecto, lo cual facilita la espiración.

Al comienzo de la inspiración, el alveolo alcanza un radio igual a la mitad del alveolo hinchado, $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}$, y el tensioactivo actúa al máximo. La presión manométrica del aire en el interior es de $-400 \text{ Pa} \approx -3 \text{ torr}$ y la de la superficie exterior del alveolo, en contacto con la cavidad pleural, de $-540 \text{ Pa} \approx -4 \text{ torr}$. Obsérvese que la presión manométrica negativa del interior del alveolo facilita la inspiración del aire exterior, que se encuentra a presión manométrica 0. La aún más negativa presión manométrica del

exterior de los alveolos es necesaria para que éstos se mantengan hinchados y los obliga también a pegarse a la pleura, lo que permite el aprovechamiento íntegro del espacio pulmonar.

Calculemos la nueva tensión parietal en esta situación. Se aplica nuevamente la fórmula de Laplace, tras despejar la tensión γ :

$$\gamma = \frac{\Delta p \times r}{4} = \frac{134 \times 0,5 \times 10^{-4}}{4} = 1,7 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$$

Esta tensión parietal resulta ser unas treinta veces inferior a la tensión parietal sin tensioactivo.

15.2.3 El ángulo de contacto

Se denomina **capilaridad** al ascenso o descenso de un líquido por un tubo estrecho, debido a la acción de las fuerzas de tensión superficial entre el líquido, el sólido que forma las paredes del tubo y el gas que hay encima.

La capilaridad se explica por la aparición de un ángulo determinado entre las superficies de las tres fases en contacto. La razón de la existencia de este denominado **ángulo de contacto** es la diferencia de energía superficial entre las tres fases, de modo que el sistema se sitúa con una disposición geométrica que minimiza la energía superficial del conjunto. Tal como hemos visto anteriormente, la energía superficial es proporcional al coeficiente de tensión superficial (15.1). En la figura 15.8 se representa la disposición que adquiere un líquido en contacto con una pared sólida y con un gas. La línea L es la intersección de las tres fases en contacto. En este apartado supondremos que consideramos longitudes unidad y denominaremos $\bar{\gamma}$ a las fuerzas de tensión superficial correspondientes a las tres parejas de superficies líquido-sólido, líquido-gas y sólido-gas que actúan perpendicularmente a la línea de intersección L . Cada una de estas fuerzas es paralela a la superficie de separación correspondiente. Así, la tensión superficial líquido-gas $\bar{\gamma}_{LG}$ actúa perpendicularmente a la línea L y sobre la superficie de separación entre el líquido y el gas. Forma un ángulo θ con la pared sólida, como se ve en la figura. El sentido de la fuerza es hacia el interior de la superficie de separación, tendiendo a disminuir dicha superficie, que es la acción que resulta de la tensión superficial. Análogamente, se representan en la figura las tensiones superficiales sólido-líquido $\bar{\gamma}_{SL}$ y sólido-gas $\bar{\gamma}_{SG}$. El equilibrio de estas tres fuerzas en la dirección vertical implica que sus módulos cumplen la relación:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta = 0$$

Y despejando $\cos \theta$:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (15.5)$$

se obtiene la fórmula del ángulo de contacto θ en función de las tres tensiones superficiales que intervienen en el problema. El ángulo de contacto sólo depende de las tensiones superficiales, y no depende de la forma del recipiente ni de la fuerza de la gravedad que actúa sobre el líquido. No obstante, debe aclararse que las tensiones superficiales son muy sensibles al estado de pureza o a las irregularidades de las superficies.

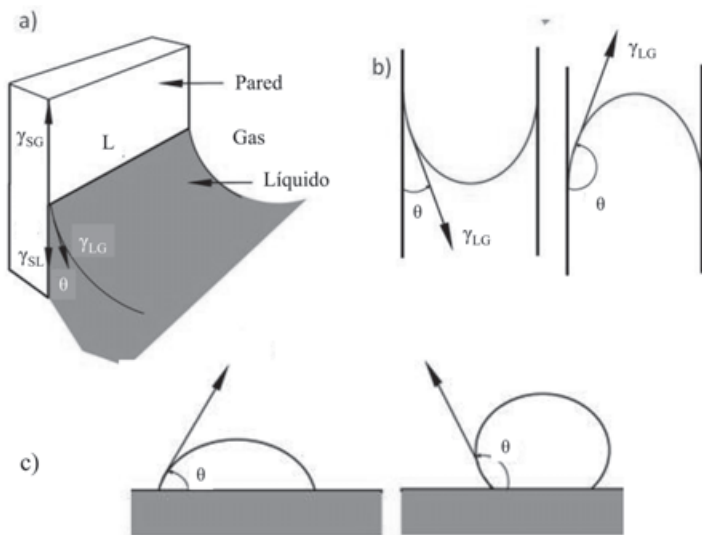


Fig. 15.8. Esquema de las fuerzas γ de tensión superficial que actúan en las superficies de separación de un sólido, un líquido y un gas. La relación existente entre las tres fuerzas determina el valor del ángulo de contacto θ entre el líquido y el sólido. (a) En un tubo capilar, un ángulo de contacto θ menor que $\pi/2$ (esquema de la izquierda) da lugar a un menisco cóncavo (visto desde el gas) y a una elevación de la columna de líquido. Un ángulo de contacto θ mayor que $\pi/2$ (esquema de la derecha) produce un menisco convexo y una depresión de la columna de líquido. (b) El ángulo de contacto también determina la forma de una gota de líquido situada sobre una superficie sólida plana. A la izquierda se muestra una gota que moja (θ menor que $\pi/2$), por ejemplo, de agua sobre vidrio limpio, y a la derecha de una gota que no moja (θ mayor que $\pi/2$), por ejemplo, de mercurio sobre vidrio limpio.

El equilibrio de las tres fuerzas en la dirección horizontal permite calcular la fuerza normal que ejerce el líquido sobre la pared. Para lo que sigue, carece de relevancia el conocimiento de esa fuerza.

La ecuación (15.5) anterior indica que si $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$, el coseno es positivo y el ángulo es agudo, es decir, menor que 90° . En la figura se representa también el

perfil que adopta en este caso la superficie libre del líquido cuando está entre dos láminas paralelas o en el interior de un tubo. A este tipo de superficie se le llama *menisco*. En este caso el menisco, visto desde el gas, es cóncavo. La palabra menisco significa, en griego clásico, cuarto creciente.

Cuando $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$, el coseno es negativo y el ángulo es obtuso. El correspondiente menisco es convexo.

En la misma figura se representa también el perfil de una gota sobre una superficie plana en los dos casos anteriores. Se observa que, en el caso de ángulo de contacto agudo, la gota tiene cierta tendencia a extenderse sobre la superficie. Se dice que el líquido *moja* esta superficie. Cuando el ángulo de contacto es obtuso, la gota se repliega en el contacto con la superficie, y se dice que el líquido no la *moja*.

A continuación se relacionan en una tabla los valores de los ángulos de contacto entre algunas sustancias usuales.

Tabla 15.2. Ángulo de contacto a temperatura ambiente	
Superficie de separación	Ángulo de contacto
Agua-vidrio limpio	$\approx 0^\circ$
Alcohol etílico-vidrio limpio	$\approx 0^\circ$
Mercurio-vidrio limpio	140°
Agua-parafina	107°

En todos los casos se supone que hay aire sobre el líquido y el sólido. Los dos primeros ángulos de contacto de la tabla son muy pequeños, por lo que, en la práctica, el coseno del ángulo puede tomarse igual a la unidad.

15.2.4 Capilaridad

Las consideraciones anteriores sobre la ley de Laplace y la formación del ángulo de contacto permiten deducir la altura a la que sube (o baja) un líquido por un tubo estrecho o capilar. La palabra capilar viene del nombre latino de cabello, *capello*.

En la figura 15.9.a se representa un tubo estrecho de sección circular de radio a , abierto por los dos extremos y sumergido en un líquido contenido en un recipiente. Sobre el conjunto hay un gas, que podemos suponer, por simplificar, aire a presión atmosférica. Lógicamente, la presión del aire en el interior y el exterior del tubo son iguales. Suponemos que el ángulo de contacto θ es agudo, por lo que en el interior del tubo se forma un menisco cóncavo (visto desde arriba). Al ser el tubo de sección circular, si ésta es suficientemente

pequeña, la superficie del líquido adopta alrededor de las paredes del tubo la forma de un casquete esférico de radio r . De acuerdo con la ley de Laplace (15.4), análogamente a lo que sucede en una burbuja, la presión en el interior del líquido, es decir, la del líquido en el menisco, tiene que ser inferior a la exterior, que es la del aire, debido a la curvatura de la superficie de separación.

Si el nivel del líquido en el interior del tubo permaneciese igual al del exterior, la presión del líquido en las superficies interior y exterior del mismo serían distintas: la exterior igual a la presión atmosférica y la interior algo menor, según acabamos de ver. Ello no es posible, porque, en el equilibrio, la presión en el líquido sólo puede depender de la altura (véase la sección 13.1). Así, para restablecer el equilibrio de presiones en el seno del líquido, la presión del aire sobre la superficie líquida del recipiente empuja el líquido a ascender por el tubo capilar.

Calculemos ahora la diferencia de presiones que produce la curvatura del menisco. Se observa en la figura que el radio r de la esfera puede determinarse mediante una construcción geométrica, trazando una recta perpendicular a la que define el ángulo de contacto y otra recta perpendicular a la pared. Estas dos rectas son perpendiculares a las que definen el ángulo θ y, por tanto, forman también un ángulo θ . De modo que resulta:

$$a = r \cos \theta \quad (15.6)$$

Ahora puede aplicarse la ley de Laplace, en la versión correspondiente a una gota, para calcular la diferencia de presiones Δp_m debida al menisco:

$$\Delta p_m = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma \cos \theta}{a} \quad (15.7)$$

En esta fórmula γ es la tensión superficial entre el líquido y el gas, ya que estamos analizando la curvatura de la superficie de separación entre estas dos fases. Nótese que la interacción entre la pared sólida y las otras dos fases, gaseosa y líquida, interviene en la expresión (15.7) a través del ángulo de contacto, que depende de ellas. La diferencia de presiones ΔP_m obtenida debe igualarse a la presión debida a la altura de la columna de líquido (13.3), que es, tal como se ha estudiado en el capítulo 13, ρgh . Igualando ambas expresiones y despejando la altura de ascenso o descenso capilar h , resulta:

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{a} = \rho gh \quad \Rightarrow \quad h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho ga} \quad (15.8)$$

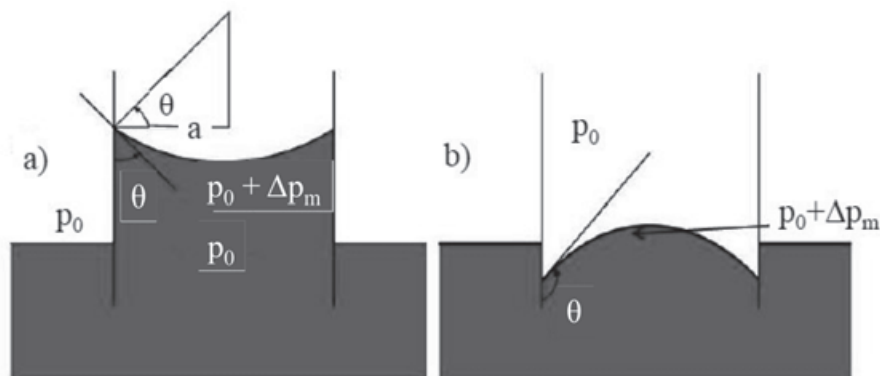


Fig. 15.9. (a) Esquema de ascenso capilar de un líquido por un tubo de radio a . El radio de curvatura del menisco es r . Las fuerzas de tensión superficial inducen que la presión $p_0 - \Delta p_m$ del líquido en el interior del menisco sea menor que la presión exterior p_0 . Esta diferencia de presiones impulsa el ascenso del líquido por el capilar. (b) Un ángulo θ obtuso de contacto del líquido con la pared del tubo induce que la presión en el seno del líquido sea mayor que la presión exterior. El resultado es el descenso del líquido por el capilar.

Veamos cuáles son las consecuencias de esta expresión. En primer lugar, nótese que cuando el ángulo de contacto θ es menor de 90° , la **altura capilar es positiva**. En cambio, cuando θ está comprendido entre 90° y 180° , la **altura capilar es negativa** y el líquido desciende por el tubo. Puede verse en la tabla 15.2 que el mercurio tiene un ángulo de contacto con el vidrio de 140° . Por tanto, en un tubo de vidrio sumergido en mercurio, la capilaridad provoca el descenso del líquido por el tubo. Queda claro que la fórmula anterior es igualmente válida para el ascenso que para el descenso capilar.

Además, la expresión (15.8) indica que la capilaridad es inversamente proporcional al radio del tubo. Cuanto más estrecho es el capilar, mayor es la altura que asciende o desciende el líquido. Finalmente, se observa que la altura capilar es proporcional al coeficiente de tensión superficial γ . Como puede verse en la tabla para el caso del agua, dicho coeficiente disminuye al aumentar la temperatura, de modo que otro tanto ocurre con la altura capilar.

Nótese que cuando $\theta \cong 0^\circ$ entonces en la expresión (15.6) el radio r del menisco es igual al radio a del capilar, y el menisco es una semiesfera.

El fenómeno de la capilaridad no sólo se produce en tubos más o menos circulares, sino que también aparece con otras geometrías. Por ejemplo, si dos superficies planas y paralelas se sumergen parcialmente en un líquido también se produce este efecto. En tales casos los coeficientes numéricos de la expresión (15.8) son distintos y requieren un cálculo más complicado, pero los efectos son cualitativamente iguales. En consecuencia, el fenómeno de la capilaridad también es el causante de la subida de agua por estructuras

con una geometría de conductos muy compleja, como son, por ejemplo, una esponja o la tierra que rodea las raíces de las plantas.

Ejemplo. Se introduce un capilar de 0,8 mm de diámetro en metanol y éste asciende una altura de 1,50 cm. La densidad del metanol es 790 kg/m^3 . Suponiendo que el ángulo de contacto es próximo a 0°C , ¿cuál es el coeficiente de tensión superficial del metanol?

Despejamos el coeficiente γ de la fórmula (15.8) del ascenso capilar y resulta:

$$\gamma = \frac{\rho a g h}{2 \cos \theta} \approx \frac{790 \times 0,4 \times 10^{-3} \times 9,8 \times 1,50 \times 10^{-2}}{2 \times 1} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$$

Se han expresado todos los datos en unidades SI.

Este ejemplo muestra que la medida de la capilaridad sirve para determinar el coeficiente de tensión superficial.

Ejemplo. Capilaridad de la savia en las plantas. La capilaridad es uno de los mecanismos por los que asciende la savia en las plantas desde las raíces hasta las hojas. Los tubos por los que asciende la savia, denominados xilema, tienen un diámetro mínimo de $40 \mu\text{m}$. Calculemos qué altura alcanza la savia por capilaridad. La savia es básicamente una disolución diluida de sacarosa en agua, de modo que se puede considerar para esta estimación la densidad del agua (1.000 kg/m^3), un ángulo de contacto próximo a 0° y el coeficiente de tensión superficial γ del agua $7,6 \times 10^{-2} \text{ N/m}$. Utilizando la fórmula (15.8) del ascenso capilar y sustituyendo los datos, resulta:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho a g} \approx \frac{2 \times 7,6 \times 10^{-2} \times 1}{1000 \times 20 \times 10^{-6} \times 9,8} = 0,78 \text{ m}$$

Se puede resaltar que el agua sólo puede subir por capilaridad hasta las hojas en plantas de tamaño medio, pero no en los árboles altos.

15.3 Disoluciones

Una disolución es una mezcla líquida de varias sustancias. En lo que sigue a continuación, se considera la mezcla de un líquido con una única sustancia, cuya concentración en el líquido es pequeña. Al líquido que constituye la mayor parte de la disolución se le llama disolvente, y a la sustancia disuelta en pequeña proporción, soluto. El soluto puede ser otro líquido o proceder de un sólido o de un gas. Normalmente, al efectuarse el proceso de disolución, éste

va acompañado de un desprendimiento o absorción de calor. Sin embargo, en lo que sigue se considerarán disoluciones ideales, una de cuyas propiedades es que el calor de disolución es nulo. También se considera que el disolvente y el soluto no reaccionan químicamente.

Las magnitudes fundamentales para estudiar las propiedades de una disolución son los potenciales químicos μ del disolvente A y del soluto B, ya que la disolución es un sistema abierto en el que las concentraciones del disolvente y del soluto pueden cambiar. Como variables que describen la concentración se utilizan normalmente las fracciones molares.

Definición. Se denomina fracción molar de una componente i en una mezcla al cociente entre el número de moles n_i de esa componente y la suma total n de moles de todas las componentes. En el caso de una disolución de dos componentes A y B, $n = n_A + n_B$ y la fracción molar x_A de A es:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n} \quad (15.9)$$

Análogamente se expresaría la fracción molar de la componente B. Es obvio que se verifica que:

$$x_A + x_B = 1 \quad (15.10)$$

En el Capítulo 11, sección 2, se encuentra la expresión (11.4) de la energía libre de Gibbs G para un sistema de una componente y el potencial químico μ de esa componente. Recordemos que el potencial químico μ , en el caso de una componente, es la energía libre por mol. En el caso de dos componentes A y B, aquellas expresiones se generalizan del siguiente modo:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (15.11)$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (15.12)$$

La primera ecuación indica que la energía libre de Gibbs de la mezcla es la suma de las energías libres de ambas componentes en la mezcla. La segunda ecuación expresa la variación infinitesimal de la energía libre en un proceso en el que cambian la presión, la temperatura y los números de moles (es decir, de moléculas) de ambas componentes. Esta ecuación indica también que G sólo depende de estas variables.

Para obtener una expresión para el potencial químico de una componente en una disolución nos basamos en el equilibrio líquido-vapor de dicha

disolución. En el capítulo dedicado a las transiciones de fase (sección 11.2) se obtuvo que, en el equilibrio entre el líquido y el vapor, el potencial químico era igual en ambas fases. En el caso de **una disolución** lo que ocurre es que **el potencial químico de cada componente en la fase líquida y en la fase vapor son iguales**. Es decir, que las moléculas de cada componente de la mezcla en la fase líquida están en equilibrio con aquellas moléculas de la misma componente que se encuentran en la fase vapor.

15.3.1 La ley de Raoult: el potencial químico en una disolución

Puede obtenerse una expresión útil del potencial químico, calculando, en primer lugar, el cambio de energía libre G de un gas ideal, cuando cambia la presión p , desde un valor inicial p_i hasta un valor final p_f a temperatura T constante. Se parte de la expresión (11.3) para un sistema cerrado de una componente:

$$dG = Vdp - SdT \quad (15.13)$$

Integrando esta ecuación, se obtiene:

$$\mu(p_f) = \mu(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (15.14)$$

Ésta es la expresión básica del potencial químico de un gas ideal. Indica que el potencial químico es igual al valor $\mu(p_i)$ que tiene a una presión p_i de referencia, más un término que depende de la temperatura T , de la presión del gas p_f y de la presión de referencia p_i .

En el caso de una disolución del soluto B en el *disolvente* A, se obtiene la expresión:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \quad (15.15)$$

que relaciona el potencial químico de A en la disolución μ_A , referido al potencial químico como disolvente puro μ_A^* y al cociente entre la presión de vapor del disolvente en la disolución p_A y la presión de vapor del disolvente en el líquido puro p_A^* .

En 1881 el químico francés François Marie Raoult (1830-1901) descubrió empíricamente que la presión de vapor de cada componente de una disolución es proporcional a la fracción molar de esa componente en la disolución. Esta relación se conoce como ley de Raoult y puede también justificarse

teóricamente. Esta ley se cumple bien para el disolvente y para el soluto en todo el rango de concentraciones posibles cuando la estructura molecular de ambos es muy parecida, como, por ejemplo, en la mezcla de benceno y tolueno. Normalmente se cumple siempre bien para el disolvente, en el caso de disoluciones muy diluidas.

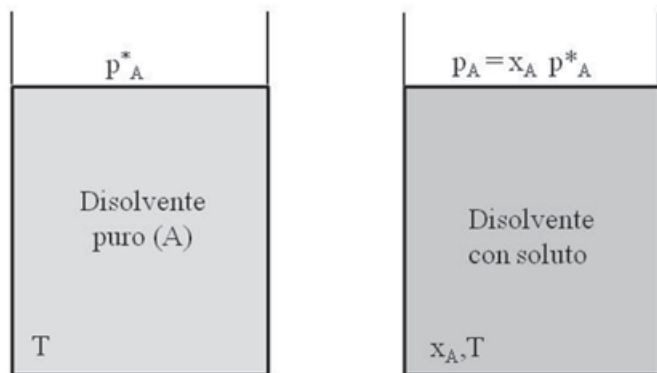


Fig. 15.10. Esquema que ilustra la ley descubierta empíricamente por Raoult. A la izquierda hay un recipiente con un disolvente puro a temperatura T . La presión de vapor de esa sustancia en equilibrio con el líquido es p_A^* . A la derecha hay un recipiente análogo con una disolución de un soluto en dicho disolvente. La fracción molar del disolvente en esta disolución es x_A . La ley de Raoult expresa que en esta última situación la presión parcial del vapor del disolvente en equilibrio con la disolución se ha reducido, respecto de la situación anterior, al valor $x_A p_A^*$.

Por consiguiente, **la ley de Raoult** indica en particular para el caso del disolvente A que:

$$p_A = x_A p_A^* \quad (15.16)$$

Sustituyendo esta relación en la última ecuación (15.15) resulta que μ queda en la forma:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (15.17)$$

Las disoluciones que cumplen la ley de Raoult (15.30) se denominan **disoluciones ideales**. Muchas disoluciones se comportan como ideales para pequeñas concentraciones del soluto.

15.4 Propiedades coligativas: la ósmosis

Analizaremos a continuación la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de fusión y la ósmosis, que se producen en una disolución como consecuencia de la presencia de un soluto. En las disoluciones

diluidas, estas propiedades dependen únicamente del número de partículas de soluto y no de su naturaleza, y se denominan por ello propiedades coligativas, que significa que dependen únicamente de la cantidad o colección de soluto. Se asume que el soluto no es volátil, es decir, que el vapor en contacto con la superficie líquida está constituido únicamente por la sustancia disolvente.

La ósmosis se produce cuando dos disoluciones del mismo disolvente y con distintas concentraciones de solutos están separadas por una membrana semipermeable. En estas condiciones aparece una diferencia de presión entre las dos disoluciones. Una membrana semipermeable es una película que permite el paso del disolvente, pero no de alguno o varios de los solutos. En la actualidad se construyen membranas semipermeables artificiales, pero las primeras que se utilizaron eran de origen biológico, como la vejiga.

Aquí estudiaremos la situación más simple, representada en la figura 15.11 a). Dos recipientes están separados por una membrana semipermeable.

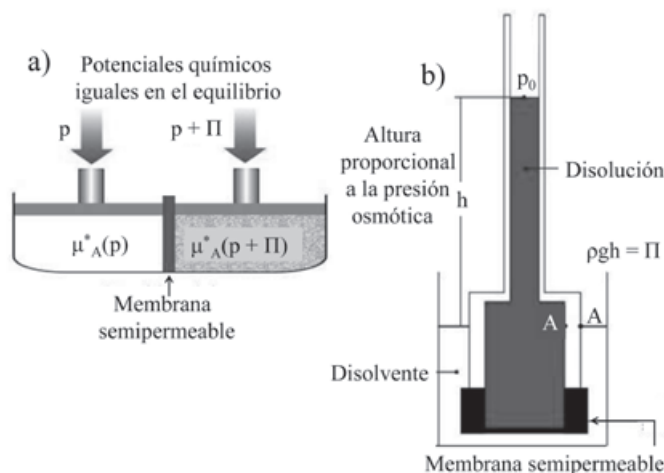


Fig. 15.11. a) Esquema de equilibrio osmótico. Una membrana semipermeable separa el disolvente puro, que se encuentra a la izquierda, de la disolución que se encuentra a la derecha. En el equilibrio, la igualdad del potencial químico del disolvente a ambos lados de la membrana ($\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p + \Pi)$) impone que la presión hidrostática en el recipiente de la derecha sea mayor que en el de la izquierda, en una cantidad denominada presión osmótica Π . b) Celda de medida de presión osmótica. Dado que la presión atmosférica exterior p_0 , que actúa sobre la disolución y sobre el disolvente, es la misma, y puesto que el equilibrio osmótico exige que la presión de la disolución sea superior a la del disolvente puro en la cantidad Π (presión osmótica), el disolvente puro atraviesa la membrana hacia la disolución hasta que las presiones cumplen este requisito. Dos puntos situados a la misma altura, en el interior de la celda y en el disolvente, como por ejemplo los señalados con la letra A, verifican dicha relación entre sus presiones.

En el recipiente de la izquierda hay disolvente puro. En el de la derecha hay una disolución diluida del disolvente con cierto soluto. Las moléculas de disolvente pueden atravesar la membrana en ambos sentidos, pero las del soluto no. En esta situación, las moléculas del disolvente del lado izquierdo manifiestan una tendencia a difundirse a través de la membrana hacia el lado derecho. Esta tendencia responde a la diferencia de concentración del disolvente. En el lado izquierdo está más concentrado. En el derecho menos. El disolvente tiende a difundirse en el sentido del gradiente de concentraciones, es decir, del lugar de mayor concentración al de menor. Como el soluto no puede atravesar la membrana, sólo interviene indirectamente en el proceso, al producir una menor concentración de disolvente en el lado derecho.

Como consecuencia de la entrada de disolvente en el lado derecho, se produce en éste un incremento de presión, que se denomina presión osmótica Π . Si se supone que la presión en la superficie del disolvente puro es la presión atmosférica p , cuando se alcanza el equilibrio, la presión sobre la superficie de la disolución es $p + \Pi$. Como se observa en la figura, es necesario aplicar una fuerza adicional sobre la disolución desde el exterior, para mantener el equilibrio y el volumen constante. Por tanto, la presión osmótica es la presión adicional que aparece en la disolución como consecuencia del contacto con el disolvente puro. Debe subrayarse que **la presión osmótica sólo aparece en la disolución cuando ésta está en contacto con el disolvente a través de la membrana**. Si no existe ese contacto, la presión en la superficie de la disolución es igual a la presión externa. La aparición de la presión osmótica en estas situaciones es la consecuencia de un efecto de entropía. El incremento de presión en el lado de la disolución se produce como un efecto indirecto destinado a reequilibrar los potenciales químicos, que han sido desequilibrados por efecto de la variación de entropía a uno y otro lado.

El efecto de la presión osmótica que se ha descrito es el que se produce, por ejemplo, en una célula con una membrana rígida. Según las características del fluido que rodea a la célula, puede aumentar la presión interna, que es la presión que se ejerce sobre la pared celular. En casos extremos, esta presión puede romper la célula.

En disoluciones diluidas, el valor de la presión osmótica Π viene dado por la expresión:

$$\Pi = n_B \frac{RT}{V} \quad (15.18)$$

conocida como **ecuación de van't Hoff**. n_B es el número de moles de soluto en la disolución, que ocupa el volumen V , y R y T son, como es usual, la constante de los gases y la temperatura absoluta.

Debe subrayarse el hecho de que, según la fórmula anterior, la presión osmótica depende de la concentración del soluto, pero no de su naturaleza. Ello permite utilizar este fenómeno para determinar experimentalmente el peso molecular de un soluto, como veremos más adelante.

Si en lugar de la disposición de la figura anterior, la superficie libre de la disolución está también en contacto con la atmósfera (véase la figura 15.11 b), el disolvente puro pasa a través de la membrana hasta que la presión debida a la altura h de la disolución compense exactamente a la presión osmótica, de acuerdo con la expresión (13.3) estudiada en el capítulo 13:

$$\Pi = \rho gh \quad (15.19)$$

donde ρ es la densidad de la disolución, y g la aceleración de la gravedad.

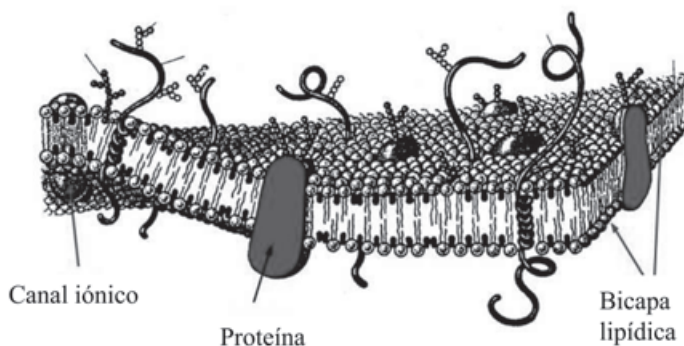


Fig. 15.12. La membrana celular es una complicada estructura formada por dos capas lipídicas hidrófobas (bicapa). Diversas proteínas están situadas atravesando la membrana y sirven de canales para el transporte de sustancias.

Nótese que en este nuevo estado de equilibrio se recupera la situación analizada en primer lugar (figura 15.11 a), en que la presión en la disolución junto a la membrana es mayor en la cantidad Π que la presión al otro lado de la membrana, en el disolvente puro.

El paso del disolvente de un lado a otro de la membrana y a través de la disolución se produce por un proceso de difusión. Se estudió anteriormente (sección 12.5) que los tiempos de difusión en los líquidos son normalmente largos. Por tanto, el proceso descrito puede durar en la práctica varias horas hasta que se alcanza la altura h de equilibrio.

Este efecto de la presión osmótica de elevar la altura de una columna de líquido se aplica para la medida de masas moleculares (**osmometría**). También es la causa de muchos procesos biológicos de transferencia de fluidos, como, por ejemplo, la subida de la savia en las plantas desde las raíces hasta las hojas. En esta última situación intervienen, en ocasiones, otros efectos físicos,

algunos ya estudiados, como la capilaridad, y otros que se consideran más adelante.

La ecuación de van't Hoff (15.18) puede obtenerse a partir de consideraciones termodinámicas, aunque no lo haremos aquí.

Ejemplo. Cálculo de la presión osmótica de una disolución de glucosa $C_6H_{12}O_6$ en agua, que contiene 30 g de soluto por litro de disolución, a 27 °C.

Calculemos, en primer lugar, la molaridad de la disolución. El peso molecular de la glucosa es:

$$P_m = 6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 180 \text{ g/mol} = 0,18 \text{ kg/mol}$$

Por tanto, la molaridad m es $30/180 = 0,17$ molar. La presión osmótica Π se calcula ahora con la expresión (15.18):

$$\Pi = n_B \frac{RT}{V} = 0,17 \frac{8,31 \times 300}{10^{-3}} = 4,2 \times 10^5 \text{ Pa} = 4,2 \text{ atm}$$

donde el volumen de un litro se ha expresado en m^3 y la temperatura en grados Kelvin.

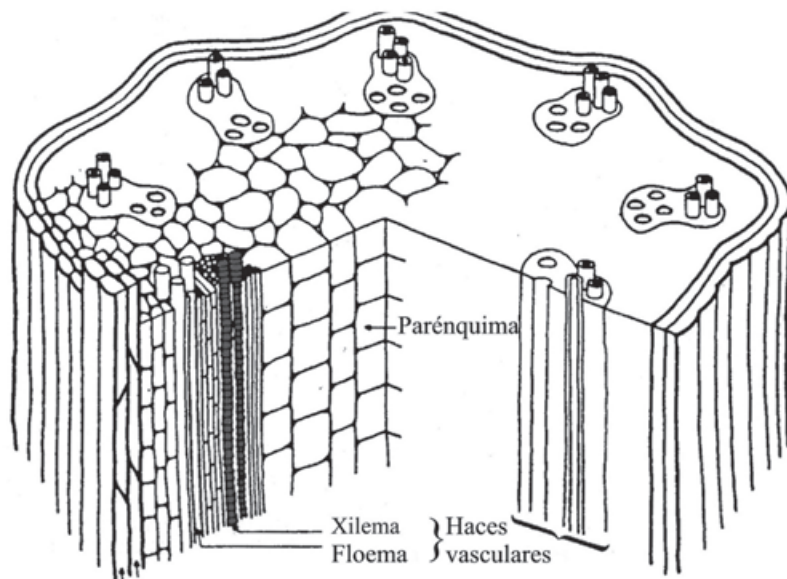


Fig. 15.13. Corte transversal del tallo de una planta. Los tubos que sobresalen por la sección superior son parte del xilema, que son los conductos que transportan la savia desde las raíces a las hojas. El floema forma otro tejido vascular, que distribuye la savia por el conjunto de la planta.

Ejemplo. La subida de la savia por ósmosis. La savia es básicamente una disolución de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ en agua, que alcanza su máxima concentración, de aproximadamente 50 mol/m^3 , en primavera. La savia asciende por un conjunto de vasos denominado xilema. Como la concentración de sacarosa es relativamente pequeña, puede suponerse que la densidad de la savia es igual a la del agua pura (1.000 kg/m^3). Se supone que la temperatura ambiente es de 300 K , es decir, de 27°C . Calcularemos, en primer lugar, la presión osmótica de la savia, suponiendo que las raíces están revestidas de una membrana semipermeable que no permite el paso de las moléculas de sacarosa. Por tanto, teniendo en cuenta que el agua exterior a la planta no contiene sacarosa, se aplica la fórmula de la ley de van't Hoff (15.18) para un volumen de 1 m^3 , obteniéndose:

$$\Pi = n_b \frac{RT}{V} = 50 \frac{8,31 \times 300}{1} = 1,25 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,23 \text{ atm}$$

La altura que alcanza una columna de savia con esta presión se obtiene de la fórmula que relaciona la presión en un punto de una columna de líquido con la altura:

$$p = \rho gh \quad \Rightarrow \quad h = \frac{p}{\rho g} = \frac{1,25 \times 10^5}{1.000 \times 9,8} = 13 \text{ m}$$

La altura obtenida se corresponde con la regla aproximada de que una atmósfera equivale a una columna de agua de 10 m . Nótese que muchos árboles sobrepasan esta altura y, por tanto, la ósmosis no puede ser el único mecanismo para la subida de la savia, aunque alcance una altura mucho mayor que mediante la capilaridad.

15.4.1 La osmometría

El hecho de que las propiedades coligativas de las disoluciones no dependan de la naturaleza del soluto, sino únicamente de su concentración, permite utilizarlas como técnicas para determinar la masa molecular de una sustancia. En particular, el uso de la osmometría es muy frecuente con macromoléculas, como las proteínas o los polímeros, ya que la presión osmótica es muy sensible a concentraciones molares muy diluidas y, debido a su elevada masa molecular, la altura se mide muy fácilmente.

Definición. El dalton (Da). Los pesos moleculares de macromoléculas se expresan con frecuencia en daltons. Un dalton es un gramo por mol. La abreviatura es Da.

$$1 \text{ Da} = 1 \text{ g mol}^{-1}$$

Veamos con un ejemplo cómo se realizan las determinaciones de pesos moleculares mediante la osmometría.

Ejemplo. Determinación del peso molecular del cloruro de polivinilo (PVC). En un litro de disolución de PVC en ciclohexanona hay 4,00 g de soluto. En un osmómetro a 300 K, la columna de líquido alcanza 2,01 cm. La densidad de la disolución es 980 kg/m³.

En primer lugar, calculemos la presión osmótica Π , obtenida de la altura de líquido (15.19):

$$\Pi = \rho gh = 980 \times 9,8 \times 2,01 \times 10^{-2} = 193 \text{ Pa}$$

Ahora se calcula la molaridad de la disolución mediante la fórmula (15.18) de van't Hoff:

$$\frac{n_B}{V} = \frac{\Pi}{RT} = \frac{193}{8,31 \times 300} = 7,74 \times 10^{-2} \text{ moles/m}^3 = 7,74 \times 10^{-5} \text{ moles/l}$$

Este número de moles corresponde, de acuerdo con los datos del ejemplo, a 4,00 g, de modo que el peso molecular P_m es:

$$P_m = \frac{4,00}{7,74 \times 10^{-5}} = 51.700 \text{ g/mol} = 51,7 \text{ kDa}$$

Nótese el elevado peso molecular. En la práctica, para obtener un valor más preciso del peso molecular que tenga en cuenta cómo se aparta la disolución del comportamiento ideal, se realizan varias medidas con distintas concentraciones de soluto y se aplica una fórmula algo más compleja (véase Atkins, Physical Chemistry). El peso molecular de un polímero artificial puede variar entre límites amplios, ya que el número de monómeros polimerizados en una molécula no es fijo. En cambio, cada proteína tiene un peso molecular bien definido, aunque pueda ser tan elevado como el de un polímero.

15.4.2 Generalización de la ley de van't Hoff y osmolaridad

Hasta ahora se ha considerado la situación más simple en la que a un lado de la membrana hay un disolvente puro y al otro una disolución diluida de este disolvente con un cierto soluto. No obstante, el resultado obtenido se puede generalizar a situaciones más complejas. La deducción de las fórmulas correspondientes se realiza de modo análogo a la deducción anterior.

Si la disolución contiene distintos solutos, se puede aplicar a este fenómeno una expresión análoga a la ley de Dalton (8.16). La presión osmótica total es la suma de las presiones osmóticas de cada uno de los solutos. Cada uno de ellos contribuye con su molaridad n_i . La molaridad total es la suma de las molaridades $n_1, n_2, n_3...$ de cada uno de los solutos:

$$\Pi = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} \quad (15.20)$$

También es frecuente el caso en que, al disolverse, el soluto se disocia en iones. En esta situación, cada ion de soluto contribuye a la presión osmótica, y en la fórmula hay que tener en cuenta el correspondiente factor de disociación. Por ejemplo, si se trata de una disolución de n moles de ClNa en agua, que se disocian completamente en iones Cl^- y Na^+ , hay que multiplicar la molaridad por dos, ya que el número de partículas que contribuyen a alterar el potencial químico de la disolución es el doble de las moléculas de ClNa .

En la mayoría de las situaciones naturales en la Biología no hay un disolvente puro en un lado de la membrana, sino que hay un disolvente con distintas concentraciones de solutos distintos a cada lado. En este caso también se produce el fenómeno de la ósmosis y, si las disoluciones son diluidas, se puede aplicar la ley de van't Hoff para determinar el valor de la presión osmótica, sustituyendo la fracción molar del soluto por el incremento de fracción molar en el lado más concentrado de la membrana.

Cuando la concentración de solutos en una disolución se obtiene de una medida basada en una propiedad coligativa, como por ejemplo la ósmosis, y se expresa en moles de solutos por litro de disolución, se denomina osmolaridad. En el caso de una disolución diluida ideal y de solutos no disociables, la osmolaridad coincide con la molaridad. Sin embargo, cuando se trata de una disolución concentrada, la osmolaridad expresa cómo se aparta la disolución del comportamiento ideal. Asimismo, cuando se trata de solutos disociables, tanto en disoluciones diluidas como más concentradas y dependiendo de la naturaleza de los solutos, puede ocurrir que la disociación sólo se produzca parcialmente. Es decir, que algunas moléculas del soluto permanezcan enlazadas y sólo una fracción de ellas se disocien en los iones correspondientes. En estos casos, la osmolaridad mide el número de partículas independientes de soluto y es, por tanto, una medida del grado de disociación.

La concentración de soluto en una disolución puede caracterizarse también mediante la molalidad (moles de soluto por kilogramo de disolvente). De

modo análogo, el efecto osmótico de una disolución puede caracterizarse por su osmolalidad.

Ejemplo. Determinación de la presión interna máxima que soporta la membrana de un eritrocito (glóbulo rojo). Veamos con un ejemplo numérico cómo puede medirse en el laboratorio la tensión de rotura de una membrana celular. Todas las membranas celulares y las paredes de los núcleos celulares son semipermeables a algunos de los solutos que contienen el fluido celular y el extracelular. En la figura 15.12 se representa un esquema de membrana celular. Consideremos ahora el caso de los eritrocitos o glóbulos rojos de la sangre, que son células sin núcleo.

Supongamos inicialmente que se conoce dicha tensión de rotura γ para un eritrocito y es igual a $0,3 \text{ N/m}$. El radio del eritrocito es $3 \mu\text{m}$, y supongamos que la osmolaridad del fluido intracelular es $1,0 \text{ osM}$ ($1,0 \text{ osmolar}$), y la temperatura 300 K . Asumimos que la membrana celular del eritrocito sólo es permeable al agua.

En primer lugar, calculemos la presión osmótica que podría adquirir el eritrocito en agua pura. Mediante la fórmula (15.18) de la presión osmótica, se obtiene:

$$\Pi = n_B \frac{RT}{V} = 1,0 \times \frac{8,31 \times 300}{10^{-3}} = 2,5 \times 10^6 \text{ Pa} = 25 \text{ atm}$$

En estas condiciones, sobre la pared interna de la membrana actúa una presión de 25 atm y sobre la externa, la presión del agua, que es normalmente de una atmósfera. La diferencia de presiones es de 24 atm ($2,4 \times 10^6 \text{ Pa}$). De acuerdo con la ley de Laplace (15.4) para una gota, con esta diferencia de presiones y con el radio del eritrocito en la superficie actúa la siguiente tensión:

$$\gamma = \frac{r \Delta p}{2} = \frac{3 \times 10^{-6} \times 2,4 \times 10^6}{2} = 3,6 \text{ Nm}^{-1}$$

Nótese que esta tensión es doce veces superior a la de rotura. Por lo tanto, el eritrocito estalla cuando se sumerge en agua pura mucho antes de alcanzar esta diferencia de presiones.

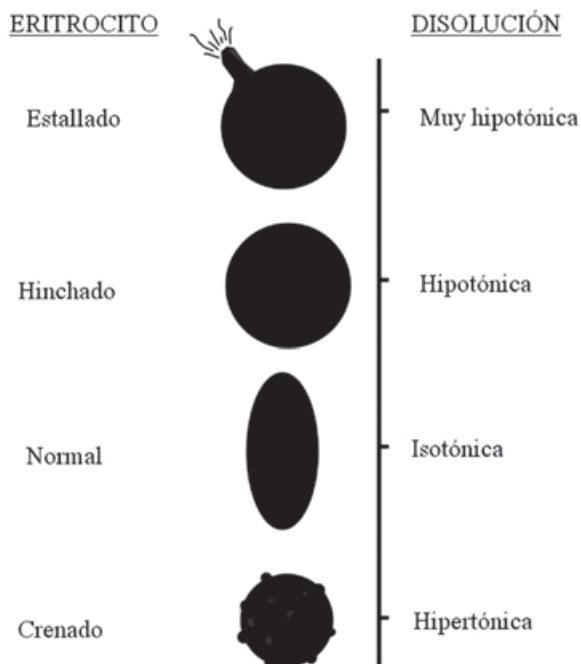


Fig. 15.14. Evolución de un eritrocito en función de la tonicidad del fluido extracelular. (Adaptada de Alberts *et al.* 2002).

Ejemplo. Calculemos ahora la molaridad de una disolución acuosa de ClNa en la que la tensión superficial del eritrocito sea exactamente la de rotura. Repetimos el cálculo anterior en sentido inverso. En primer lugar, se determina la diferencia de presiones que produce una tensión superficial igual a la de rotura:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 0,3}{3 \times 10^{-6}} = 200 \times 10^3 \text{ Pa} = 2,0 \text{ atm}$$

La presión exterior a la célula es de una atmósfera, de modo que la presión interior será 3,0 atm. A continuación se calcula la osmolalidad que produce una presión osmótica Π de 3,0 atm ($0,30 \times 10^6 \text{ Pa}$).

$$\frac{n_B}{V} = \frac{\Pi}{RT} = \frac{0,30 \times 10^6}{8,31 \times 300} = 120 \text{ mol/m}^3 = 0,12 \text{ osM}$$

Esta osmolalidad es la diferencia entre la interior de la célula, que es 1, y la de la disolución salina extracelular. Por tanto, la osmolalidad de la disolución es $1 - 0,12 = 0,88 \text{ osM}$. Dado que el ClNa se disocia completamente en iones Cl^- y Na^+ , la molaridad de la disolución es la mitad: 0,44 M.

Nótese que si se desconoce la tensión de rotura de la célula, ésta puede medirse disminuyendo paulatinamente la molaridad de la disolución externa hasta que la célula estalla. Determinando esa molaridad, se calcula la tensión de rotura de la membrana.

15.4.3 La desalinización del agua del mar: la ósmosis inversa

El agua del mar puede desalinizarse o potabilizarse, para la agricultura y para el consumo, mediante el proceso conocido por ósmosis inversa. Como puede verse en la figura 15.15, el agua salada se sitúa en un recinto con una pared cubierta de una membrana semipermeable. Mediante un pistón se ejerce sobre el agua salada una presión superior a la presión osmótica de forma que el agua atraviese la membrana, pero no así las sales disueltas en ella.

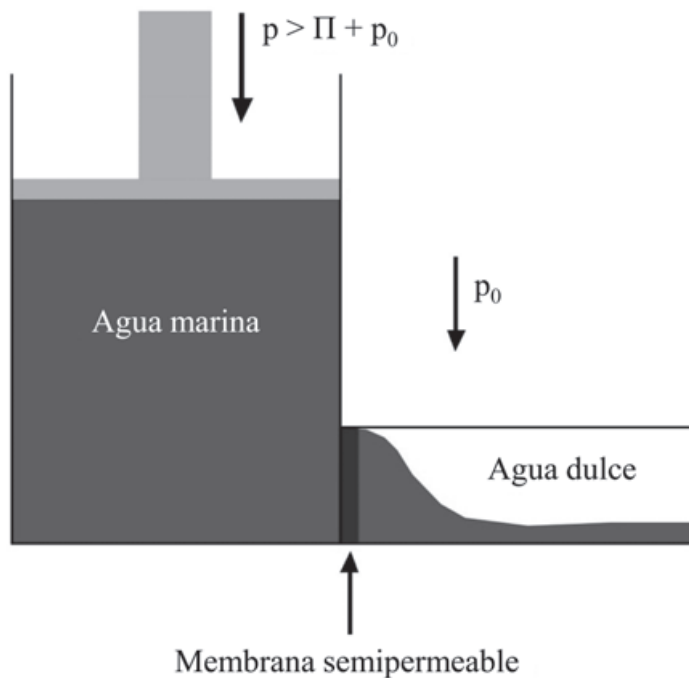


Fig. 15.15. La ósmosis inversa. Esquema de un dispositivo para potabilizar el agua marina. El émbolo ejerce sobre el agua del mar encerrada en el cilindro una presión superior a la suma de la presión osmótica Π y la presión atmosférica p_0 . El agua que atraviesa la membrana sale desalinizada.

El agua del mar tiene una salinidad de aproximadamente $1.000 \text{ osmoles/m}^3$, equivalente a 1.000 osM (osmoles por litro de agua), debida fundamentalmente a iones Cl^- y Na^+ y a pequeñas cantidades de iones K^+ , Ca^{++} y sulfato. La presión osmótica correspondiente Π cuando está en contacto con agua pura es:

$$\Pi = n_B \frac{RT}{V} = 1.000 \times 8,31 \times 290 = 2,4 \text{ MPa} \approx 24 \text{ atm}$$

La temperatura se ha supuesto igual a 290 K (17 °C). La energía E necesaria para este proceso puede calcularse mediante la fórmula del trabajo mecánico realizado sobre un fluido mediante una presión externa constante Π (8.20), al desplazar un volumen ΔV :

$$E = \Pi \Delta V = 2,4 \text{ MPa} \times 1 \text{ m}^3 = 2,4 \text{ MJ}$$

Por tanto, la energía por metro cúbico coincide con el valor numérico de la presión osmótica. Se requieren 2,4 MJ, aproximadamente igual a 0,67 kw/h de energía, para potabilizar 1 m³ de agua marina.

Este consumo de energía puede compararse con el necesario para desalinizar el agua mediante la destilación o evaporación, que es otro procedimiento posible. En este caso, debe suministrarse al agua el calor latente de vaporización (tabla 11.1), que es 2.257 MJ/m³. Nótese que el consumo de energía por evaporación es unas mil veces superior al consumo por ósmosis inversa. Estas cifras han de considerarse estimaciones aproximadas, ya que en los procesos reales el consumo es mayor debido a las complicaciones técnicas de cada procedimiento.

El proceso natural de potabilización del agua marina se produce mediante la evaporación. La energía necesaria la aporta la radiación solar. El agua evaporada forma las nubes y parte del agua pura vuelve a los continentes en forma de lluvia o nieve.

15.4.4 La ósmosis en la Biología

En la unidad biológica elemental, que es la célula, la ósmosis desempeña un papel fundamental. La pared celular es una membrana semipermeable, que permite la difusión de agua, pero impide el paso de algunas sustancias disueltas. También el núcleo de las células está cubierto de otra membrana semipermeable, que permite el paso de las moléculas de ARN (ácido ribonucleico), pero impide que salgan del núcleo las moléculas de ADN (ácido desoxirribonucleico) que conforman el genoma. El fluido celular es una disolución de agua, aproximadamente 0,4 osmolar, de moléculas disueltas. Cuando las células están rodeadas de un fluido extracelular con una concentración mayor de solutos, el agua sale de la célula por el efecto de la ósmosis. Con ello, la célula se deshidrata y encoge. Un ejemplo de esta situación ocurre cuando una persona con sed decide beber agua del mar. Ésta aumenta la salinidad de los fluidos extracelulares, con lo que las células se deshidratan, debido al flujo osmótico del agua de la célula hacia el

exterior, atraída por una mayor concentración salina. Cuánta más agua del mar bebe el náufrago, más se agrava su situación. Una disolución extracelular con estas características se denomina *hipertónica*.

La situación contraria se produce cuando las células se encuentran rodeadas de un fluido con una concentración de solutos inferior al 0,4 osmolar. En este caso el agua se ve forzada por la diferencia de presión osmótica a entrar en la célula y, si la pared celular no soporta el incremento de presión, la célula estalla y se destruye. Cuando esta situación se produce con los glóbulos rojos de la sangre se denomina *hemólisis*. En general, cuando la osmolaridad de un fluido es inferior a la de las células que rodea se denomina *hipotónica*.

Por definición, una disolución *isotónica* es aquella que tiene la misma osmolaridad que el fluido biológico que baña la disolución, con lo que no se produce ningún flujo de agua hacia adentro o hacia afuera de las células.

Una aplicación conocida de antiguo de las disoluciones hipertónicas es el salado de los alimentos para su conservación. La sal no sólo provoca el secado, por ósmosis, de los alimentos, sino que también seca las bacterias, que están en contacto con ellos, impidiendo su proliferación.

15.4.5 La osmorregulación

Los animales multicelulares están sujetos, en general, a tres ambientes osmóticos que pueden ser distintos: el fluido intracelular, el fluido extracelular, que rodea las células en el interior del organismo, y el fluido exterior, sea éste líquido o gaseoso. Las distintas características de osmolaridad de estos tres ambientes son factores importantes en la regulación del intercambio de agua, de nutrientes, de productos de desecho y de toda clase de proteínas necesarias para las funciones vitales del organismo.

En este contexto existen dos tipos de organismos, que se han denominado respectivamente *osmorreguladores* y *osmoconformistas*. Los primeros son capaces de mantener diferencias sustanciales de osmolaridad entre su medio interno y el entorno. Casi todos los vertebrados y muchos invertebrados terrestres son osmorreguladores.

Los osmoconformistas mantienen una osmolaridad de los fluidos extracelulares muy próxima a la osmolaridad del fluido externo al organismo. Los invertebrados marinos son un ejemplo de este tipo de organismos. Recordemos que el agua del mar es aproximadamente 1.000 miliosmolar (1,000 osmolar) y, por tanto, la osmolaridad de los fluidos extracelulares de estos invertebrados tiene este mismo valor.

15.4.6 La circulación del agua en las plantas

Los conceptos que se han examinado en este capítulo son útiles para comprender algunas de las características de la circulación del agua en las plantas. Una de las diferencias importantes entre las plantas multicelulares superiores y los animales multicelulares es que éstos beben agua, mientras que las plantas han de adquirirla por medios pasivos. Para unas y otros la circulación del agua, con sustancias disueltas y en suspensión, es un ingrediente fundamental de la vida.

En las plantas, el agua no sólo es el vehículo para el transporte de los elementos minerales necesarios para la función fotosintética, sino que el agua y el anhídrido carbónico son los reactivos básicos de la fotosíntesis, alimentada con la energía de la radiación solar. Por ello, el suministro de agua a las hojas ha de ser permanente, al menos durante el día.

En las plantas, el agua circulante con todas las sustancias disueltas y en suspensión que acarrea se llama savia. Normalmente, una parte de la savia sube hasta las hojas desde las raíces, para alimentar el proceso de la fotosíntesis, a través del xilema, que es un sistema de tubos formados por células muertas. Adicionalmente, existe una circulación supletoria a través del floema, que está constituido por células vivas especialmente adaptadas para esta función. La savia circula por el floema intercambiando nutrientes, proteínas y productos de desecho con todas las células de la planta. Las células que no contribuyen a los procesos de transporte forman, básicamente, el parénquima.

En la circulación del agua por las plantas intervienen los fenómenos de difusión, capilaridad, ósmosis, flujos acoplados de membrana y presión negativa. El proceso de intercambio de agua y de sustancias en disolución entre las células del parénquima y la savia extracelular se produce por difusión y las fuerzas motrices que lo impulsan son la ósmosis y los flujos acoplados. Ya vimos en las secciones 12.5 y 14.3 que la difusión es un mecanismo de transporte muy eficaz a distancias del orden de micras, que son las longitudes típicas de las células. Las células vegetales tienen una pared celular muy resistente, formada esencialmente por microfibrillas de celulosa. Esta pared permite que se produzca el fenómeno de la turgencia, que se da cuando la presión en el interior de la célula es mayor que en el exterior y la célula se hincha. Las células vegetales pueden sobrevivir con grandes diferencias de presión a ambos lados de la pared. Por este motivo, en Fisiología vegetal se denomina a veces *presión de turgencia* a la presión hidrostática del interior de la célula. Lógicamente, en el equilibrio, la presión hidrostática es igual a la que la pared celular ejerce sobre el fluido del interior. Más arriba se ha visto que estas elevadas presiones pueden producirse por la ósmosis, cuando las células están rodeadas de fluido hipotónico.

El flujo de savia por la planta desde las raíces hasta las hojas a través del xilema no se produce mediante el mecanismo anterior, que sería demasiado lento. La ósmosis puede ser relevante para el transporte al comienzo de la primavera, cuando la savia es rica en sacarosa y provoca una entrada intensa del agua del suelo, que está más diluida, a través de las raíces. La altura que alcanza por ósmosis puede ser de hasta unos 13 m. La capilaridad permite también un flujo elevado de savia, pero sólo hasta alturas moderadas, del orden de 0,5 m. Actualmente se piensa que el mecanismo principal de ascenso de la savia en árboles altos y, especialmente, en verano, cuando la savia es más pobre en sacarosa, es el que se deriva de la presión negativa sobre la columna de savia.

Observación. Presiones negativas. En un sistema termodinámico en equilibrio la presión siempre es positiva. Sin embargo, en los líquidos y en los sólidos pueden producirse estados metaestables (fuera del equilibrio) en los que la presión es negativa. Veamos, por ejemplo, cómo se produce un estado de presión negativa en el agua. Anteriormente (sección 13.1) se ha constatado que la presión atmosférica eleva una columna de agua en un tubo hasta una altura de unos 10 m. Supongamos que se llena de agua un tubo, de 12 m de longitud, cerrado por un extremo, y se le da la vuelta hasta situarlo en la disposición representada en la figura 15.16.

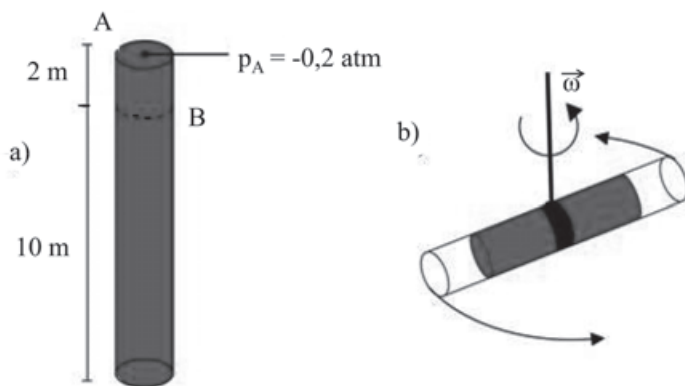


Fig. 15.16. En circunstancias excepcionales, un líquido puede encontrarse en un estado metaestable de presión negativa. (a) Un tubo delgado de 12 m de longitud, lleno de agua, ha sido vuelto boca abajo cuidadosamente. Si el agua no sale del tubo, la presión en el punto A será de $-0,2 \text{ atm}$. (b) Aparato para la medida de presiones negativas en líquidos. Se trata de un tubo con cierta cantidad de líquido (sombreado) con los extremos abiertos. Al girar, la cohesión del líquido debe compensar la fuerza centrípeta para no salir despedido por los extremos del tubo. De la velocidad de giro puede deducirse el valor de la presión negativa que alcanza el líquido antes de “romperse”.

Si se trata de un tubo estrecho y el movimiento de colocar el tubo verticalmente se realiza con lentitud, es posible que el agua no caiga y se mantenga dentro del tubo. En esta situación, podemos calcular la presión p_s del agua en el extremo superior del tubo (A), de acuerdo con la expresión 13.3:

$$p_i = p_s + \rho gh$$

y obtenemos un valor de -2 atm . La presión del agua aumenta al descender por el tubo y se hace positiva a partir del punto (B), situado a unos 10 m desde el extremo inferior abierto. Resulta obvio que las presiones negativas en los dos metros superiores de la columna de agua se producen porque ésta muestra cierta resistencia a “romperse”, debido a las fuerzas de cohesión molecular. En la misma figura 15.16 se representa esquemáticamente un instrumento ideado para la medida de presiones negativas mínimas de una columna de líquido. Se hace girar el tubo en un plano horizontal, con cierta cantidad de líquido, con una velocidad angular creciente, hasta que el líquido sale despedido por efecto de la fuerza centrífuga. La velocidad angular a la que se “rompe” la columna de líquido permite calcular la presión negativa mínima. Por este procedimiento se han medido presiones negativas en el agua de hasta -260 atm .

La presión negativa es uno de los mecanismos que utiliza la naturaleza para impulsar la subida de la savia por el xilema de los árboles

En Fisiología vegetal se estudia el flujo de agua en las plantas introduciendo el concepto de potencial hídrico ψ . El potencial hídrico en una zona z de la planta $\psi(z)$ se define como la diferencia entre el potencial químico $\mu(z)$ del agua en esa zona de la planta y el potencial químico del agua pura exterior μ^* , a cierta altura de referencia, que suele ser la del suelo, todo ello dividido por el volumen molar v del agua.

$$\Psi(z) = \frac{\mu(z) - \mu^*}{v} \quad (15.21)$$

Lógicamente, como el flujo de agua se produce desde las zonas de mayor potencial químico a menor potencial químico, también se produce desde las zonas de mayor potencial hídrico a las de menor potencial hídrico. Según la definición anterior, el potencial hídrico del agua pura exterior es cero, como puede comprobarse sustituyendo $\mu(z)$ por μ^* en la expresión (15.21). Si el suelo está muy regado, su potencial hídrico es igual al del agua exterior y, por tanto, cero.

En el caso de la savia el potencial hídrico debido a la presión osmótica ψ_{os} es:

$$\Psi_{os} = -\Pi \quad (15.22)$$

Nótese que el potencial hídrico tiene dimensiones de presión. Este hecho facilita su estimación o su medida en diferentes circunstancias. El signo menos en

la fórmula anterior indica que el flujo de agua tiende a producirse desde las zonas de menor presión osmótica a las de mayor presión osmótica, como sabíamos.

Análogamente, en el caso de la presión hidrostática de una columna de líquido, el flujo tiende a producirse desde arriba hacia abajo, por lo que el potencial hídrico gravitatorio ψ_g resulta (13.3):

$$\Psi_g = \rho gh \quad (15.23)$$

donde h es la altura de la zona en cuestión desde la altura de referencia, g es la aceleración de la gravedad y ρ , la densidad de la savia.

Finalmente, puede calcularse el potencial hídrico ψ_e del vapor de agua en el aire exterior. Para ello, se utiliza para el potencial químico la expresión (15.15), que relaciona el potencial químico de un gas ideal con la variación de presión:

$$\mu(p_v) = \mu^*(p_s) + RT \ln \frac{p_v}{p_s} \quad (15.24)$$

donde $\mu(p_v)$ es el potencial químico del vapor a la presión externa p_v y $\mu^*(p_s)$ es el potencial químico del vapor a la presión de saturación p_s , que es la presión de equilibrio con el agua líquida a esa temperatura. Por tanto, es igual al potencial químico μ^* del agua líquida a esa temperatura, como se vio en el estudio de las transiciones de fase (capítulo 11). Cuando el vapor de agua tiene una presión de vapor p_v que es igual a la presión de saturación p_s , el segundo término de la igualdad anterior es 0. En este caso, el potencial hídrico de evaporación ψ_e es cero.

Cuando la presión de vapor es menor que la de saturación, el potencial hídrico del aire exterior es:

$$\Psi_e = \frac{\mu^*(p_s) + RT \ln \frac{p_v}{p_s} - \mu^*}{v} = \frac{RT \ln \frac{p_v}{p_s}}{v} \quad (15.25)$$

Nótese que el cociente p_v/p_s es, por definición, la humedad relativa del aire en tanto por uno. En el capítulo de transiciones de fase se definió la humedad relativa h_R en tanto por ciento (11.13). Así, la ecuación anterior puede escribirse en la forma:

$$\Psi_e = \frac{RT \ln \frac{h_R}{100}}{v} \quad (15.26)$$

La técnica de los potenciales hídricos también puede utilizarse, lógicamente, para analizar el flujo de agua en el interior de una célula.

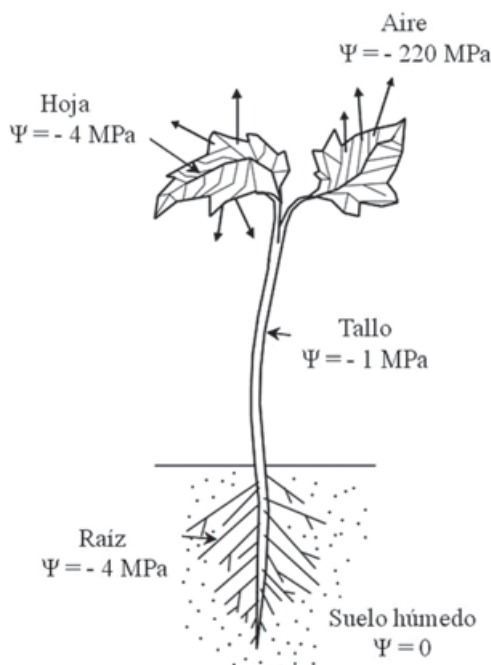


Fig. 15.17. Esquema de una posible distribución de los potenciales hídricos ψ en una planta y en su entorno. El agua fluye desde los potenciales altos hacia los más bajos (más negativos). Los valores de ψ (expresados en MPa) pueden deducirse de las expresiones enunciadas en el texto.

El potencial hídrico en cada punto de una planta puede calcularse sumando aquellas de las contribuciones anteriores que son relevantes en cada caso. Por ejemplo, en un punto medio del interior del tronco de un árbol, se sumarán el potencial osmótico y el potencial gravitatorio. También existen técnicas experimentales para la medida directa de estos potenciales. Una vez conocido el potencial hídrico en diversos puntos de la planta, puede estimarse la circulación de agua desde los puntos de mayor potencial hacia los de menor potencial, así como el ritmo de circulación de agua en función de los gradientes de potenciales.

Ejemplo. Cálculo del potencial hídrico del aire a 27 °C (300 K), con una humedad relativa del 20 %. En unidades SI, el volumen molar v del agua es $18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Sustituyendo estos valores en la última expresión (15.26), resulta:

$$\Psi_e = \frac{RT \ln \frac{h_r}{100}}{v} = \frac{8,31 \times 300}{18 \times 10^{-6}} \ln \frac{20}{100} \approx 140 \text{ MPa} \times \ln 0,2 \approx -225 \text{ MPa}$$

El potencial hídrico de evaporación es más bajo (grande y negativo) que los potenciales hídricos osmótico y gravitatorio, de modo que en las hojas siempre hay un flujo de evaporación del agua, a no ser que el aire esté saturado de vapor de agua.

15.4.7 Depresión del punto de fusión y elevación del punto de ebullición de una disolución

Cuando se disuelve una sustancia en un líquido, se produce un cambio en las temperaturas de congelación y de ebullición del líquido. Las variaciones de las temperaturas de congelación, o fusión, y de ebullición se estudian como propiedades coligativas asumiendo las siguientes condiciones: que se trata de una disolución diluida y que, tanto en la congelación como en la ebullición, sólo el disolvente cambia de fase. La segunda condición implica que el sólido o el vapor resultante del cambio de fase están constituidos únicamente por moléculas del disolvente.

Consideraremos que la presión se mantiene constante e igual a una atmósfera. La fórmula que expresa el incremento de temperatura ΔT del punto de ebullición o el decremento del punto de fusión puede obtenerse mediante consideraciones termodinámicas y el resultado es:

$$\Delta T = x_B \frac{RT^{*2}}{L_v} = x_B K_e \quad (15.27)$$

K_e recibe el nombre de constante ebulloscópica. T^* es la temperatura de ebullición (o de fusión) del disolvente puro. L_v es el calor latente de vaporización y R la constante de los gases. Nótese que la única magnitud del soluto que aparece en la fórmula es su fracción molar x_B . Por esta razón es una propiedad coligativa, ya que sólo depende del número de moléculas de soluto y no de su naturaleza.

Análogamente, la disminución de la temperatura de congelación del disolvente en la disolución se calcula mediante la misma fórmula, sustituyendo el calor latente de vaporización L_v por el calor latente de fusión L_f , en ambos casos del disolvente, y K_e por la constante crioscópica K_c .

Veamos a continuación algunos valores típicos de estas magnitudes. Se presenta la tabla 15.3 con las constantes crioscópicas K_c y ebulloscópicas K_e de algunos disolventes de uso común.

Tabla 15.3. Constantes ebulloscópicas y crioscópicas		
Disolvente	K_c (K/mol kg ⁻¹)	K_c (K/mol kg ⁻¹)
Agua	1,87	0,51
Benceno	5,12	2,53
Fenol	7,27	3,04

15.5 Solubilidad de los gases: ley de Henry

Como se indicó más arriba, en las disoluciones diluidas se cumple normalmente la ley de Raoult en lo que se refiere al disolvente, pero no al soluto. Recordemos que la ley de Raoult (15.16) indica que la presión de vapor de una componente de una disolución es igual a la presión de vapor de la sustancia pura multiplicada por su fracción molar en la disolución:

$$p_A = x_A p_A^*$$

El médico y químico inglés William Henry (1775-1836) descubrió experimentalmente que la presión de vapor del soluto p_B , en una disolución diluida de un gas o un líquido en un disolvente, es proporcional a su fracción molar x_B en la disolución. Esta afirmación se conoce como **ley de Henry** y se expresa mediante la fórmula:

$$p_B = K_B x_B \quad (15.28)$$

El coeficiente K_B se denomina constante de Henry y tiene dimensiones de presión. Nótese que la diferencia entre la ley de Raoult y la ley de Henry es que en la primera el factor de proporcionalidad es la fracción molar de la componente disuelta, mientras que en la segunda es una constante que se determina experimentalmente en cada caso. A continuación se dan los valores de la constante de Henry para la disolución de algunos gases en agua a temperatura ambiente (298 K).

Tabla 15.4. Constantes de Henry de gases en agua	
Gas a 298 K	K_B (torr)
Anhídrico carbónico (CO ₂)	$1,25 \times 10^6$
Hidrógeno (H ₂)	$5,34 \times 10^7$
Nitrógeno (N ₂)	$6,51 \times 10^7$
Oxígeno (O ₂)	$3,30 \times 10^7$

Como se describe en el ejemplo, la ley de Henry es muy útil para determinar la solubilidad de un gas en un líquido.

Ejemplo. Cálculo de la solubilidad molar del O_2 en agua a $25^\circ C$, y a una presión de 160 torr, que es la presión parcial del O_2 en la atmósfera P_{O_2} al nivel del mar. Se trata de calcular la molaridad del gas disuelto en agua, es decir, del soluto. Para ello, se utiliza la ley de Henry (15.28), despejando la fracción molar:

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K} = \frac{160}{3,30 \times 10^7} = 4,85 \times 10^{-6}$$

A continuación ha de obtenerse la molaridad n_{O_2} a partir de la fracción molar:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}} \approx \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}}$$

En la última aproximación se ha tenido en cuenta que el número de moles de oxígeno disueltos es muy pequeño frente a los moles de agua. El número de moles de agua en un litro de agua (1.000 g) es:

$$n_{H_2O} = \frac{P}{P_m} = \frac{1.000}{18} = 55,5 \text{ mol/l}$$

Finalmente, se obtiene:

$$n_{O_2} = n_{H_2O} \times x_{O_2} = 55,5 \times 4,85 \times 10^{-6} = 2,69 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Nótese que, estrictamente, se ha obtenido la molalidad (moles de oxígeno por kilogramo de disolvente), pero por ser la disolución tan diluida y en agua, coincide prácticamente con la molaridad (moles de oxígeno por litro de disolución). Esta pequeña cantidad de oxígeno, que equivale a 0,0086 g de oxígeno por litro de agua, es la que sirve para la respiración de los peces e invertebrados acuáticos, que tienen que obtener el oxígeno del que está disuelto en el agua.

El transporte de oxígeno por la sangre

Una pequeña parte del oxígeno transportado por la sangre se disuelve en el plasma, y su concentración obedece a la ley de Henry, como acaba de verse. Sin embargo, este mecanismo no es capaz de proporcionar el volumen de oxígeno que requieren las células de un organismo de gran tamaño. Así, la

mayor parte del oxígeno es transportado por la sangre enlazado químicamente con la hemoglobina de los glóbulos rojos o eritrocitos. En la especie humana, cada molécula de hemoglobina posee cuatro grupos llamados hemo, cada uno de ellos con capacidad para enlazar una molécula de oxígeno. La formación de los enlaces oxígeno-hemoglobina depende de la presión parcial del oxígeno en el gas que está en contacto con el líquido, pero no en forma proporcional, sino a través de una relación complicada que se representa gráficamente en la figura 15.18, junto con la proporción de oxígeno disuelto en el plasma. Esta relación puede obtenerse mediante los métodos de la Física estadística cuántica.

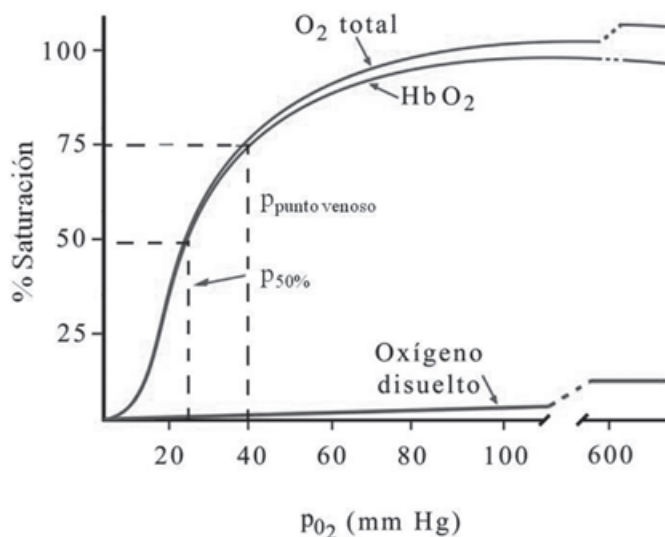


Fig. 15.18. Representación de la cantidad de oxígeno transportada por la sangre en función de la presión de vapor del oxígeno en contacto con ella. El contenido en oxígeno se representa, en ordenadas, en tanto por ciento de su valor máximo o de saturación. La escala de abscisas tiene un corte entre 100 y 600 mmHg, ya que en esa zona las variaciones son muy pequeñas, comparadas con las que se producen a presiones inferiores. La recta de la parte inferior del diagrama representa el oxígeno disuelto en el plasma, que es proporcional a su presión de vapor (ley de Henry). La curva siguiente representa el oxígeno enlazado a los grupos hemo (HbO_2) de los eritrocitos. Nótese que la cantidad de oxígeno enlazado aumenta rápidamente desde presión de vapor cero hasta unos 60 mmHg. Para presiones de vapor mayores el incremento es muy pequeño. Se señalan en el diagrama los puntos que corresponden al contenido mínimo de oxígeno en la sangre (punto venoso) y a un contenido del 50 % del valor de saturación. La curva superior es la suma de las dos anteriores y representa, por tanto, el contenido total de oxígeno en la sangre.

La cantidad total de oxígeno que puede transportar la sangre depende de cada organismo. En una persona con sangre normal, con una concentración de hemoglobina de 150 g por litro, ésta es capaz de enlazar 0,20 l de oxígeno gaseoso (equivalente a 0,28 g) por litro de sangre. Este es el contenido que llamamos de saturación.

Se observa en la figura que la cantidad de oxígeno combinado con la hemoglobina crece rápidamente para pequeñas presiones parciales que van desde cero hasta unos 60 mmHg de presión parcial de oxígeno en el gas. A partir de esta presión parcial la absorción de oxígeno por la hemoglobina aumenta muy lentamente, siendo la curva casi plana. Nótese que en la figura la concentración de saturación (100 % de oxígeno disponible en la sangre) corresponde a la suma de oxígeno disuelto y oxígeno enlazado, a una presión parcial de 1 atm . Comenzando desde una presión parcial del gas igual a cero, vemos que el 50 % del contenido de oxígeno en la sangre respecto de la saturación se produce para una presión parcial de unos 25 mmHg . El denominado punto venoso, que corresponde a una presión parcial de 40 mmHg , tiene un contenido de oxígeno del 75 %. Se trata del contenido de oxígeno que posee la sangre procedente de los lechos venosos. Nótese que esto indica que el intercambio de oxígeno de la sangre en los pulmones y en las células se produce en el rango de presiones parciales comprendido entre 40 mmHg y unos 150 mmHg (que es la presión parcial del oxígeno atmosférico al nivel del mar). Por otro lado, debe subrayarse que la forma de la curva facilita en gran medida la respiración a grandes alturas, ya que el contenido de oxígeno en la sangre es muy poco sensible a la presión parcial desde 150 mmHg hasta unos 80 mmHg , que corresponden a alturas de unos tres mil metros sobre el nivel del mar. Indiquemos, finalmente, que la forma de la curva puede cambiar ligeramente debido a la influencia de otros factores, como el pH de la sangre, la concentración de O_2 y la temperatura, afectando a la capacidad de intercambio de oxígeno entre la hemoglobina, los pulmones y las células del organismo.

15.6 Ejercicios propuestos

Ejercicio 15.1 a) *¿Con qué fuerza hay que tirar hacia arriba de un aro cilíndrico de aluminio, sumergido parcialmente en agua, para desprenderlo del líquido?* b) *¿Qué fracción de esa fuerza se debe a la tensión superficial? El diámetro interior del cilindro es 25 mm, el exterior 26 mm, su altura es 10 mm y su base está situada paralelamente a la superficie del agua. La densidad del aluminio es $\rho = 2.600 \text{ kg/m}^3$.*

Sol.: a) $63,5 \times 10^{-3} \text{ N}$ b) 37 %

Ejercicio 15.2 *¿Cuál es la presión del aire en el interior de una burbuja de 0,01 mm de diámetro, que se encuentra a una profundidad de 20 cm bajo la superficie del agua? La presión exterior es 765 mmHg.*

Sol.: 999 mmHg

Ejercicio 15.3 En un recipiente con agua se introduce un tubo capilar cuyo diámetro interior es $\Phi = 1 \text{ mm}$. La diferencia de altura entre los niveles del agua en el capilar y en el recipiente es $\Delta h = 2,8 \text{ cm}$. a) ¿Qué radio de curvatura tiene el menisco en el tubo capilar? b) ¿Cuál sería la diferencia de altura entre los niveles de agua en el recipiente y en el capilar si el agua mojase perfectamente el material del capilar?

Sol.: a) $R = 0,53 \text{ mm}$ b) $\Delta h = 2,98 \text{ cm}$

Ejercicio 15.4 En un experimento con un capilar de cierto material, de $0,5 \text{ mm}$ de radio, sumergido parcialmente en etanol, se observa que el líquido sube una altura de $1,12 \text{ cm}$. ¿Cuál es el ángulo de contacto entre el etanol y dicho material?

Sol.: 21°

Ejercicio 15.5 Un zapatero corre por la superficie del agua. Hallar la masa del insecto sabiendo que debajo de cada una de sus seis patas se forma en el agua un hueco con forma semiesférica de $0,1 \text{ mm}$ de radio.

Sol.: $27,5 \text{ mg}$

Ejercicio 15.6 Se disuelven 10 g de azúcar ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) en medio litro de agua y la presión osmótica de la disolución es $\Pi = 1,52 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. ¿A qué temperatura está la disolución?

Sol.: $T = 40^\circ\text{C}$

Ejercicio 15.7 Los riñones de un adulto filtran diariamente unos 180 l de sangre, de los que el 1% se elimina como orina. La presión osmótica de la sangre es 10 mmHg superior a la del fluido filtrado, de modo que se trata de un proceso de ósmosis inversa. La filtración se produce gracias a un exceso de presión hidrostática de unos 10 mmHg . ¿Qué parte del trabajo mecánico de bombeo realizado diariamente por el corazón se invierte en la ósmosis inversa que se produce en los riñones?

Sol.: 240 J

Ejercicio 15.8 Se disuelven 100 g de cierta sustancia en 750 cm^3 de agua y su punto de congelación disminuye en $0,420 \text{ K}$. ¿Cuál es el peso molecular de la sustancia?

Sol.: $P_m = 588 \text{ g/mol}$

Ejercicio 15.9 ¿Cuál es la solubilidad del anhídrido carbónico en agua, cuando su presión parcial es a) $0,8 \text{ atm}$ y b) 4 atm ? Expresar los resultados en molalidades y en volúmenes de gas en condiciones normales.

a) $m = 0,027 \text{ mol/kg}$ $V = 0,66 \text{ l}$ b) $m = 0,136 \text{ mol/kg}$ $V = 3,32 \text{ l}$

Ejercicio 15.10 Se mezcla un litro de oxígeno gaseoso con un litro de anhídrido carbónico a temperatura constante de 0°C y a presión constante de una atmósfera. ¿Cuál es la a) variación de entropía y b) de energía libre de Gibbs, debidas al proceso de mezcla?

a) $\Delta S = -0,50 \text{ J/K}$ b) $\Delta G = -138 \text{ J}$

Ejercicio 15.11 La savia de cierto árbol tiene una concentración de sacarosa de 40 mol/m^3 . ¿Cuál es el potencial hídrico en el interior del xilema a una altura de 5 m ?

Sol.: $\psi = -0,50 \text{ atm}$

15.7 Referencias

Alberts, B.; Johnson, A.; Lewis, J.; Raff, M.; Roberts, K. y Walter, P. *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science, 2002

Atkins, P.W. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2000

Azcón-Bieto, J. y Talón, M. *Fundamentos de Fisiología Vegetal*. McGraw-Hill, 2000

Bligh, J.; Clousley-Thompson, J.L. y Macdonald, A.G. *Environmental Physiology of Animals*. Blackwell, 1976

Landau, L.D. *Curso de Física General*. Mir, 1984

McMahon, T.A. y Bonner, J. T. *Tamaño y vida*. Labor, 1986

Patton, H.D.; Fuchs, A.F.; Hille, B.; Scher, A.M. y Steiner, R. *Textbook of Physiology*. Saunders, 1989

Tabor, D. *Gases, liquids and solids*. Cambridge University Press, 1979

Randall, D.; Burggreen, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998

Savéliev, I.V. *Curso de Física General*. Mir, 1989

Wright, K. "The Physics of Negative Pressure. The Minus Touch". *Discover*, 24, 3. Marzo, 2003, <http://www.discover.com>

Zamora Carranza, Manuel. *Un estudio de los sistemas termodinámicos*. Eds. Univ. de Sevilla, 1998

Capítulo 16. Propiedades mecánicas de los biomateriales

16.1 Estructura de los sólidos

Los sólidos pueden clasificarse por su estructura en sólidos cristalinos, en amorfos y en otros más complejos, como los viscoelásticos y los materiales compuestos, cuyas características se describen posteriormente. Hay algunos materiales biológicos cristalinos, al menos en parte, pero la mayoría son amorfos o tienen estructuras más complejas. No obstante, la mayor parte de los resultados de este capítulo pueden aplicarse a materiales biológicos. En el capítulo 11 se describe la naturaleza de los sólidos amorfos. Allí vimos que si la congelación de un líquido se produce a una velocidad mayor que la que exige el proceso de formación del cristal, se forma un sólido con una estructura desordenada, que llamamos vidrio. Debe recordarse que el vidrio no es un estado de equilibrio del sólido, sino un estado metaestable, en el que el desorden propio del líquido ha quedado congelado. Los vidrios son, por su propia naturaleza desordenada, isótropos, y sus propiedades elásticas pueden tratarse genéricamente junto a las de los policristales. Más adelante se justifica el hecho de que los vidrios sean normalmente más quebradizos que los cristales.

La estructura de equilibrio de cualquier sustancia en estado sólido es una disposición periódica de los átomos que lo constituyen formando una red tridimensional, llamada *red cristalina*. Un sólido con esta estructura se llama cristal. En la red se pueden distinguir estructuras elementales que se repiten periódicamente. La estructura de menor volumen que cumple esta propiedad se denomina celda unidad. En una celda unidad simple los átomos se encuentran situados en sus vértices. Los cristales tienen propiedades de simetría y, de acuerdo con ello, se clasifican según siete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, tetragonal, trigonal, rómbico, monoclinico y triclinico. La cristalografía es el estudio de la clasificación y propiedades de simetría de los cristales. No debe confundirse el concepto de cristal con la acepción corriente de esta palabra en castellano, que se usa para denominar a los vidrios transparentes.

La simetría interna de los cristales no tiene por qué coincidir con su forma externa, aunque en algunos casos la simetría interna puede deducirse de esa forma externa. Por ejemplo, un cristal de diamante en bruto puede tener una forma suave y redondeada, mientras que es posible, mediante la talla, conseguir diamantes con aspecto externo de cristal.

Los cristales no son, en general, isótropos. Algunas de sus propiedades son distintas en las distintas direcciones del cristal y esto ocurre en particular con las propiedades elásticas. Cuando un sólido mantiene la misma periodicidad en todo su volumen, sin discontinuidades internas, se llama un monocristal. Los sólidos cristalinos normalmente están formados por la agregación de un número muy elevado de monocristales de dimensiones muy reducidas. La orientación de los monocristales se dispone al azar, de modo que el sólido resultante es isótropo. Por ejemplo, una varilla de hierro o de cobre es un policristal isótropo. Por ello, admitiremos en este capítulo que las propiedades elásticas de los sólidos son isótropas.

16.2 Propiedades elásticas de los sólidos

El trabajo que se realiza sobre un fluido, líquido o gas, depende de su variación de volumen, pero no de la variación de la forma del recipiente en que se encuentra. Los fluidos no oponen ninguna resistencia al cambio de forma. Esta propiedad está directamente relacionada con el principio de Pascal, según el cual la presión en un fluido en equilibrio se transmite con la misma intensidad en todas direcciones. La fuerza de la presión siempre es perpendicular a la superficie sobre la que actúa y no actúan fuerzas tangenciales, que opongan resistencia al cambio de su forma.

En cambio, los sólidos se resisten tanto a la variación de su volumen como a la alteración de su forma. Se oponen a cualquier *deformación*. Para variar su forma, aun sin variación de volumen, ha de realizarse un trabajo sobre el sólido. Puede decirse que la energía interna de un sólido no sólo depende de su volumen, sino también de su forma. Por esta razón, el principio de Pascal no es aplicable a los sólidos. La presión que se ejerce sobre un área de un sólido se transmite con distinta intensidad según las direcciones. Las fuerzas de presión que actúan sobre una superficie del sólido pueden tener cualquier dirección con respecto a esa superficie, en contraste con lo que ocurre en un fluido. A las presiones internas que actúan en un sólido se les denomina *tensiones elásticas*.

A continuación se examinan las fuerzas elementales que pueden actuar sobre un sólido, y las deformaciones que producen. Como ya hemos dicho,

se supone que el sólido es isótropo. También se asume que es homogéneo, es decir, que sus propiedades no cambian de un punto a otro de su volumen.

16.2.1 Tracción y compresión

Consideremos en primer lugar la deformación por tracción o compresión. En la figura 16.1a se representa una varilla sobre cuyos extremos actúan fuerzas iguales y opuestas que tienden a estirla. Nótese que es necesario que ambas fuerzas sean iguales en módulo para que la varilla esté en equilibrio estático. A esta disposición se le denomina tracción. Si las fuerzas actúan en sentido opuesto al anterior se denomina compresión.

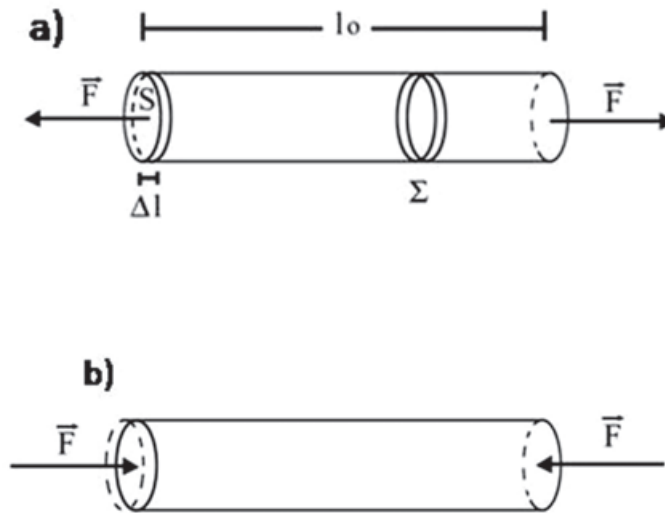


Fig. 16.1. Varillas sometidas a esfuerzos simples de tracción y compresión. (a) Esfuerzo de tracción ejercido por dos fuerzas iguales y opuestas aplicadas sobre los extremos de la varilla. Sobre cualquiera de sus secciones, como por ejemplo la designada como Σ , actúan las mismas fuerzas $\vec{F}$ y $-\vec{F}$. (b) Esfuerzo de compresión ejercido por dos fuerzas iguales y opuestas que actúan sobre los extremos de una varilla.

Para analizar las variaciones de forma y de volumen de un sólido se utilizan los conceptos de *esfuerzo* y *deformación*. Cuando se aplica una fuerza $\vec{F}$ que actúa perpendicularmente sobre una superficie S de un sólido, tal como se ve en la figura, se define el esfuerzo σ , como el módulo de la fuerza por unidad de área. Al esfuerzo también se le llama en algunos textos tensión.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (16.1)$$

El esfuerzo tiene, de acuerdo con su definición, dimensiones de presión. Sus unidades son, por tanto, el pascal, Pa o Nm^{-2} . En el caso de la tracción y de la compresión, la fuerza es perpendicular a la superficie sobre la que actúa. Por tanto, en el caso de la compresión la situación es análoga a la de la presión en un fluido, con la fuerza perpendicular a la superficie y con el sentido de la fuerza dirigido hacia la superficie, pero en la tracción la fuerza está dirigida en sentido contrario. En los casos en los que se requiere un **convenio de signos** se consideran positivos los esfuerzos y deformaciones de tracción y negativos los de compresión.

En un sólido también se puede realizar un esfuerzo en dirección paralela a una superficie. Este tipo de **esfuerzos**, llamados **cortantes**, y las deformaciones correspondientes se estudian posteriormente.

Cuando se somete una varilla a un esfuerzo de tracción en sus extremos (figura 16.1a), la fuerza y la tensión se transmiten a lo largo de toda ella, por tratarse de un sólido continuo, pero únicamente en dirección longitudinal. Así, cualquier sección transversal, como la sección Σ seleccionada en la figura, está sometida a un esfuerzo de tracción igual que el de la varilla entera, es decir, a sendas fuerzas $\vec{F}$ iguales y de sentido opuesto, actuando perpendicularmente a las caras derecha e izquierda de la sección Σ . Por ello, es conveniente describir el incremento de longitud mediante una magnitud que pueda asociarse a cualquier sección transversal de la varilla, y que no dependa de la longitud de la sección.

Así, la *deformación* ε se define como la variación unitaria de longitud provocada por el esfuerzo correspondiente, es decir, la variación de longitud Δl dividida por la longitud inicial l_0 .

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (16.2)$$

La deformación es una magnitud sin dimensiones, ya que es el cociente de dos longitudes.

En la deformación que se produce en un sólido, debida a la acción de cierto esfuerzo, se distinguen tres regímenes fundamentales, que se describen con ayuda de la figura 16.2. En ella se representa un esquema de la dependencia típica de la deformación, en abscisas, en función del esfuerzo aplicado, en ordenadas.

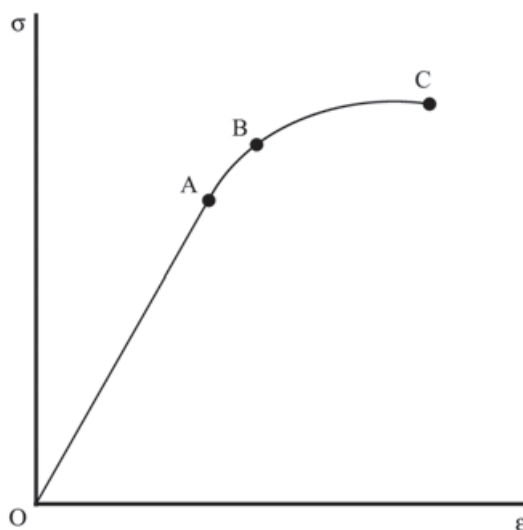


Fig. 16.2. Comportamiento típico de la deformación ϵ , frente al esfuerzo σ , de un sólido ordinario. En la zona elástica lineal, desde el origen O de la gráfica hasta el punto A, la deformación es proporcional al esfuerzo y se representa, por tanto, como una línea recta (ley de Hooke). Desde el punto A hasta el B el comportamiento no es lineal, pero continúa siendo elástico, por lo que el material recupera su forma original cuando cesa el esfuerzo externo. Desde el punto B hasta el punto C, donde se produce la rotura, el comportamiento es plástico.

Se observa en el esquema que, desde el origen, que corresponde a esfuerzo y deformación nulas, hasta cierto punto A, la deformación es proporcional al esfuerzo y, por tanto, se representa mediante una línea recta. Este comportamiento se denomina *elástico lineal* o simplemente *elástico* y en él se cumple la ley de Hooke (vease el capítulo 5). La pendiente de esta recta es el módulo de Young E.

Sin embargo, el significado preciso de comportamiento *elástico* se refiere al hecho de que cuando desaparece el esfuerzo, el sólido vuelve a su forma original. Normalmente, esto ocurre también para tensiones algo mayores que la del punto A, aunque la deformación ya no sea proporcional a la tensión. El valor máximo de la deformación que verifica este comportamiento se denomina *límite elástico* y en la figura corresponde al punto B.

Si la varilla se deforma más allá del límite elástico, al suprimir la tensión, puede reducirse la deformación, pero la varilla no vuelve por completo a su forma original. Este tipo de comportamiento se denomina *deformación plástica*. Más adelante se describen algunas de sus propiedades.

Aumentando el esfuerzo sobre la varilla se alcanza una situación en que ésta se rompe. El esfuerzo correspondiente se denomina *esfuerzo de rotura*

o tensión de rotura. El punto C de la gráfica en el que termina la curva de esfuerzo-deformación representa este límite, y el tramo BC corresponde al régimen de deformación plástica, como se ha comentado. Es obvio que el límite de rotura puede describirse mediante el esfuerzo o mediante la deformación correspondientes al punto C. En los materiales muy extensibles, como las sedas, es frecuente citar la deformación de rotura. Por ejemplo, ciertas sedas de araña se rompen cuando su longitud aumenta en un 30 % ($\varepsilon = 0,30$).

Debe señalarse que, incluso en materiales muy simples, como los metales, los límites anteriores dependen en gran medida de una serie de circunstancias de la muestra concreta, como la estructura microscópica, las impurezas que contenga, la temperatura o el proceso de fabricación.

En el análisis cuantitativo que sigue se considera únicamente el comportamiento elástico lineal, es decir, cuando se cumple la ley de Hooke. En este intervalo, la deformación ε es proporcional al esfuerzo σ :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (16.3)$$

Definición. El módulo de Young. La constante de proporcionalidad de la ecuación anterior, tanto para el esfuerzo de tracción como para el de compresión, se denomina módulo de Young y se representa por la letra E . Dado que las dimensiones del esfuerzo σ son de presión, y la deformación ε es adimensional, el módulo de Young tiene también dimensiones de presión. Así, sus unidades en el sistema SI son Pa o Nm^{-2} . Thomas Young (1773-1829) fue un físico, médico, fisiólogo y egiptólogo británico. Investigó la fisiología del ojo, descubriendo el astigmatismo y la acomodación del cristalino con las distancias. En Física investigó los fenómenos capilares, los fenómenos de interferencia en las lentes (anillos de Young) y la elasticidad. Colaboró también en el desciframiento de la piedra Rosetta.

En la mayoría de los sólidos un gran esfuerzo produce una pequeña deformación, por lo que los valores numéricos del módulo de Young son muy elevados. En los sólidos más simples los valores del módulo de Young para la tracción y para la compresión son prácticamente iguales. Sin embargo, en el caso de estructuras biológicas complejas, como, por ejemplo, el hueso, el módulo de Young adquiere valores distintos según se considere la tracción o la compresión (tabla 16.1 y figura 16.18). Con algunos materiales artificiales, como el hormigón, ocurre otro tanto.

Nótese que, de acuerdo con la expresión anterior (16.3), cuanto más elevado es el módulo de Young, menor es la deformación que produce un esfuerzo determinado. En otras palabras, un módulo de Young alto indica que el sólido es más rígido, y un módulo de Young bajo indica que el sólido es más blando.

Tabla 16.1. Módulo de Young E y esfuerzo de rotura de algunos materiales			
Material	E (Nm^{-2})	Rotura por tracción Nm^{-2}	Rotura por compresión (Nm^{-2})
Aluminio	70×10^9	200×10^6	
Acero	200×10^9	500×10^6	500×10^6
Cáscara de huevo	0.06×10^9	$1,2 \times 10^6$	
Cobre	120×10^9	300×10^6	
Granito	50×10^9		200×10^6
Hueso (tracción)	17×10^9	120×10^6	220×10^6
Hueso (compresión)	18×10^9		
Madera	8×10^9	40×10^6	100×10^6
Poliestireno	3×10^9	50×10^6	100×10^6

Los valores numéricos deben tomarse como representativos, ya que estas propiedades muestran cierta dependencia con las características de cada muestra. En el caso de la madera, son muy elevadas las variaciones derivadas de la especie de árbol, del grado de humedad o del ángulo que forma el esfuerzo con las vetas del material.

Puede comprobarse en la tabla anterior que, normalmente, el valor del módulo de Young es muy superior al del esfuerzo de rotura del mismo material. Ello no debe causar ninguna extrañeza, ya que aunque las unidades sean las mismas (Nm^{-2}), son magnitudes que miden dos propiedades muy distintas. En uno de los ejemplos que siguen se aclara esta cuestión.

Observación. Relación entre la elasticidad de un sólido y el oscilador armónico. Como hemos visto, cuando el esfuerzo sobre el sólido no supera el límite elástico lineal, éste cumple la ley de Hooke. Comprobaremos que esta ley es equivalente a la ecuación 5.15 del oscilador armónico,

$$F = -kx \quad (16.4)$$

donde F es el módulo de la fuerza que ejerce el oscilador sobre una partícula, k es la constante de recuperación y x el desplazamiento de la partícula.

Ahora, en el caso de la varilla sometida a tracción, tenemos, según las ecuaciones 16.1, 16.2 y 16.3, que el esfuerzo de tracción puede expresarse como:

$$\sigma = \frac{F}{S} = E\varepsilon = E \frac{\Delta l}{l_0}$$

En esta expresión F es el módulo de la fuerza externa aplicada sobre la varilla, de modo que la fuerza interna con que se opone la varilla a la acción de tracción es $-F$. Es decir, la fuerza externa tiene el mismo signo que la deformación, mientras que la fuerza interna de la varilla tiene signo opuesto a la deformación. Por tanto, despejando la fuerza externa de la expresión anterior y cambiándola de signo, obtenemos para la fuerza interna:

$$F = -\frac{ES}{l_0} \Delta l \quad (16.5)$$

que es equivalente a la expresión (16.4), ya que Δl es el desplazamiento neto de un extremo de la varilla, supuesto el otro fijo, y las magnitudes E , S y l_0 son constantes.

Se sigue que la constante de recuperación k de la varilla es, comparando las expresiones (16.4-5):

$$k = \frac{ES}{l_0} \quad (16.6)$$

Así, una varilla sometida a deformación por tracción, cuando se retira la fuerza externa de tracción, oscilará con movimiento armónico, como un muelle, con la constante de recuperación de la expresión anterior.

Este análisis puede realizarse para cualquier otro tipo de deformación de un sólido: *cizalla, flexión, torsión, etc.*, aunque el valor de la constante de recuperación debe calcularse en cada caso repitiendo el desarrollo anterior. El hecho de que la oscilación sea más o menos visible o duradera depende de la geometría del sólido, de su masa, de los valores de las constantes elásticas y del tipo de deformación. Una fina varilla metálica sometida a flexión puede oscilar armónicamente durante un tiempo prolongado. Éste es el fundamento del diapasón y del muelle. Sin embargo, en muchas situaciones el movimiento es fuertemente amortiguado, la energía elástica, que se describe en la sección siguiente, se disipa rápidamente como calor al volumen del sólido, y la oscilación se detiene rápidamente.

Ejemplo. Relación con la fuerza de contacto. Una persona, cuya masa es 70 kg, está de pie sobre un bloque de granito. La superficie de sus pies en contacto con el suelo es 240 cm². La fuerza sobre el suelo, debida a su peso, será: $F = mg = 70 \times 9,8 = 686$ N. El esfuerzo σ de compresión sobre el suelo es:

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{686}{240 \times 10^{-4}} \approx 29.000 \text{ N/m}^2$$

La deformación ε puede obtenerse de la ley de Hooke:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{29.000}{50 \times 10^9} = 5,8 \times 10^{-7}$$

que equivale a una depresión de $0,58 \mu\text{m}$ por cada metro de espesor del granito, completamente imperceptible. En el equilibrio, la fuerza elástica que ejerce el granito sobre la persona es igual y contraria a su peso. Dicha fuerza elástica es, precisamente, la fuerza de contacto introducida en el capítulo 3, pudiendo considerarse, a todos los efectos, que el bloque de granito no se deforma para este tipo de esfuerzos.

El módulo de Young no caracteriza por completo las propiedades elásticas de un sólido, o sea, su comportamiento con la deformación. Este hecho se comprende ya en el caso de la tracción. Al alargarse la varilla debido al esfuerzo de tracción, se produce un estrechamiento de la misma, es decir, una reducción de sus dimensiones transversales. Si la varilla es cilíndrica se produce una disminución de su radio (figura 16.3). Esta reducción no puede calcularse con el conocimiento únicamente del módulo de Young, sino que depende de una nueva magnitud característica de cada sólido que se denomina coeficiente de Poisson.

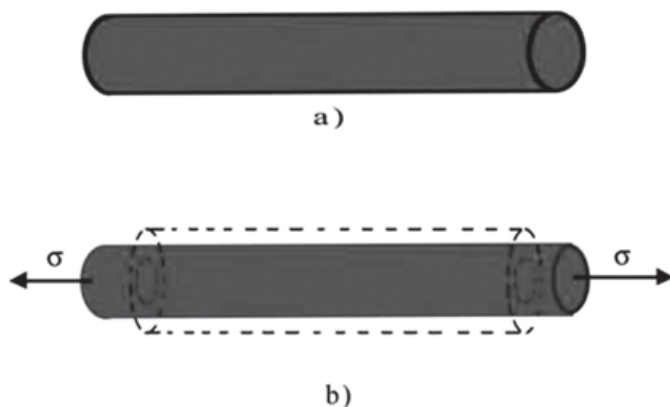


Fig. 16.3. El coeficiente de Poisson caracteriza la deformación de un sólido en una dirección cuando está sometido a un esfuerzo en una dirección perpendicular. (a) Cilindro sólido no sometido a esfuerzo. (b) Cuando el cilindro es sometido a un esfuerzo σ de tracción, se estira en la dirección axial y se comprime en las direcciones transversales, reduciéndose su sección. (En la figura se han exagerado las magnitudes de las deformaciones que puede sufrir un sólido ordinario).

Definición. El coeficiente de Poisson. Se denomina coeficiente o módulo de Poisson al cociente de la contracción unitaria transversal y el alargamiento unitario longitudinal de una varilla sometida a un esfuerzo de tracción. Se representa con la letra ν . Llamando ε_l a la deformación longitudinal y ε_t a la deformación transversal, se tiene:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l} \quad (16.7)$$

El coeficiente de Poisson se define como una magnitud positiva y de ahí el signo menos en la fórmula anterior, ya que ambas deformaciones tienen signo contrario. El coeficiente de Poisson también relaciona, en un esfuerzo de compresión, el cociente del alargamiento unitario transversal y la contracción unitaria longitudinal. Se deduce de la definición que el coeficiente de Poisson es una magnitud adimensional. Puede demostrarse que su valor no puede ser superior a 0,5. Este límite ($\nu = 0,5$) corresponde a la conservación del volumen y, por tanto, de la densidad del sólido, es decir, cuando los cambios de volumen producidos por la contracción lateral y el estiramiento longitudinal se compensan exactamente. En la mayoría de los materiales ν está comprendido entre 0,25 y 0,5. En algunos sólidos muy porosos, como el corcho, vale 0, lo que significa que no varían sus dimensiones transversales con la tracción.

Tabla 16.2. Coeficiente de Poisson de algunos materiales	
Material	ν
Arenisca	0,10
Caucho duro	0,39
Caucho blando	0,49
Hierro, acero	0,30
Hueso	0,13-0,30
Madera	0,30-0,50
Vidrio	0,24

Las dos magnitudes, módulo de Young y coeficiente de Poisson, caracterizan completamente las propiedades elásticas de un sólido isótropo. En los sólidos anisótropos el número de magnitudes necesario para describir las propiedades elásticas depende de la simetría del cristal correspondiente y varía desde tres en los cristales cúbicos hasta veintiuno en los del sistema triclinico.

Ejemplo. Cálculo del estiramiento y del esfuerzo de rotura de una varilla de acero y de un hueso. Se considera una varilla de acero y un hueso, ambos de 0,5 m de longitud y una sección de 1 cm². El esfuerzo se aplica mediante un peso colgado de la varilla, que está unida por el otro extremo a un techo. En primer lugar, se estima el peso que produce la rotura por tracción y, a continuación, el estiramiento longitudinal cuando se cuelga la mitad del peso obtenido en la primera parte. Los valores del esfuerzo de rotura σ_r por tracción y del módulo de Young E se obtienen de la tabla anterior.

En el caso de la varilla de acero, se tiene:

$$\sigma_r = \frac{F}{S} \quad \Rightarrow \quad F = \sigma_r S$$

donde F es la fuerza aplicada y S la sección recta de la varilla. Sustituyendo los datos en unidades del sistema SI, se obtiene:

$$F = 50 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2} \times 1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 = 50 \times 10^3 \text{ N}$$

Tomando $g = 10 \text{ ms}^{-1}$, este peso es el de una masa de $5 \times 10^3 \text{ kg}$ igual a 5 t.

Ahora se calcula el estiramiento que produce un peso de $2,5 \times 10^4 \text{ N}$. Se utiliza la fórmula (16.3) que expresa el esfuerzo de tracción σ_t en función de la deformación ε y del módulo de Young E , se despeja el estiramiento Δl , y se sustituyen los datos:

$$\sigma_t = E\varepsilon = E \frac{\Delta l}{l_0}$$

$$\Delta l = \frac{\sigma_t l_0}{E} = \frac{\frac{F}{S} l_0}{E} = \frac{2,5 \times 10^4}{10^{-4}} \frac{0,5}{200 \times 10^9} = 6,25 \times 10^{-4} \text{ m} \approx 0,6 \text{ mm}$$

Para el hueso se procede análogamente en los dos casos. En primer lugar, el peso que produce la rotura del hueso es:

$$F = \sigma_r S = 12 \times 10^7 \times 1 \times 10^{-4} = 12 \times 10^3 \text{ N}$$

que es el peso de una masa de 1,2 t. En el caso de una persona, un hueso de esa sección aproximada es la tibia. Es notable su enorme resistencia a la rotura por tracción. Veamos ahora el estiramiento que se produce con la mitad de este peso:

$$\Delta l = \frac{\sigma_t l_0}{E} = \frac{\frac{F}{S} l_0}{E} = \frac{\frac{6 \times 10^3}{10^{-4}} 0,5}{16 \times 10^9} = 1,875 \times 10^{-3} \text{ m} \simeq 2 \text{ mm}$$

Comparando los resultados, se observa que el hueso es menos resistente a la rotura que el acero y más extensible.

Si el hueso está sometido a un esfuerzo de compresión, su resistencia a la rotura es aproximadamente un 50 % mayor y la contracción de longitud aproximadamente la mitad que en la tracción, como se deduce de los datos de la tabla 16.1.

Sin embargo, el comportamiento del acero es análogo para ambos esfuerzos, de tracción y compresión.

16.2.2 Energía elástica

Al deformar un cuerpo mediante la acción de una fuerza externa se realiza un trabajo que queda almacenado en el cuerpo en forma de energía potencial elástica. Anteriormente, al comparar la deformación con el oscilador armónico, se ha comentado que, durante la tracción, **el cuerpo ejerce una fuerza sobre cada acción externa, igual y opuesta a ella**. El trabajo de esta fuerza, que llamamos interna, es el que da lugar a la energía elástica almacenada en el sólido y puede calcularse considerando que la deformación es una oscilación armónica. En el capítulo 5 obteníamos que la energía total E del oscilador es (5.25):

$$E = \frac{1}{2} k A^2$$

donde k es la constante de recuperación y A la amplitud o desplazamiento máximo del movimiento armónico. Veíamos que cuando el desplazamiento del oscilador es igual a la amplitud A , toda la energía está almacenada en forma de energía potencial elástica y la energía cinética es cero. Por tanto, la energía almacenada en una varilla, deformada elásticamente por tracción, se calcula mediante la fórmula anterior, sustituyendo A por el desplazamiento Δl de su extremo libre, y k por el valor obtenido en la expresión (16.6):

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{ES}{l_0} \right) (\Delta l)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{ES l_0}{l_0^2} \right) (\Delta l)^2 = \frac{1}{2} V E \varepsilon^2 \quad (16.8)$$

donde V es el volumen de la varilla, igual a su sección transversal S multiplicada por su longitud l_0 , y ε es la deformación Δ/l_0 .

Debe subrayarse que esta expresión para la energía elástica es igualmente válida para la compresión, que tratada como el movimiento de un oscilador es precisamente la deformación máxima o amplitud del oscilador en el sentido opuesto.

La energía elástica almacenada cuando el sólido se somete a las distintas deformaciones que estudiamos a continuación tiene características análogas a la de tracción, pero la fórmula exacta es distinta en cada caso.

16.2.3 La flexión

En la figura 16.4 se representa una varilla sometida a diversas disposiciones de fuerzas que producen su flexión.

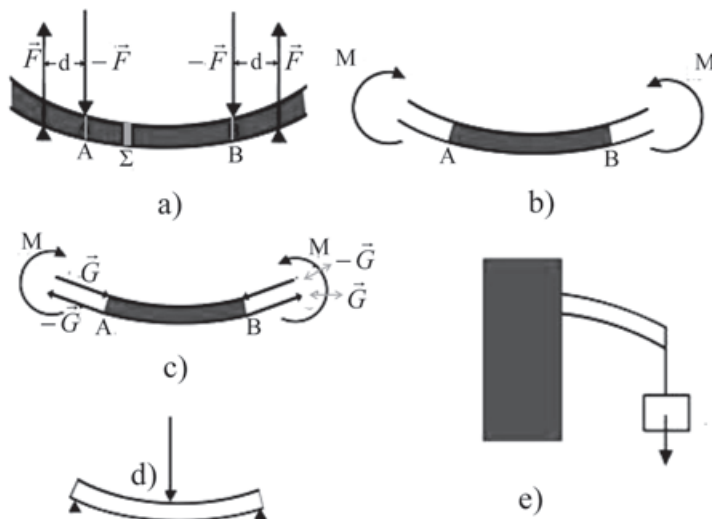


Fig. 16.4. Algunos esfuerzos simples que producen la flexión de una viga. (a) Viga apoyada en dos soportes y sometida a la acción de dos pesos iguales, situados a igual distancia d de cada soporte. La zona de la viga comprendida entre las secciones A y B está, en estas condiciones, sometida a la denominada flexión pura. (b) Se representan simbólicamente, mediante arcos de circunferencia, los pares de fuerzas M que actúan sobre las secciones A y B de la misma viga de la figura (a). (c) Los pares de fuerza M de la figura b) son equivalentes a los que producen en cada extremo A y B de la viga las fuerzas $\vec{G}$ y $-\vec{G}$ dirigidas en dirección axial. (d) y (e) son configuraciones simples de fuerzas y apoyos que dan lugar a esfuerzos de flexión, pero no de flexión pura, sino acompañada de esfuerzos de corte o cizalla.

Comencemos comentando la disposición representada en la figura 16.4a, que es aparentemente la más complicada, pero es la que da lugar a lo que llamaremos flexión pura. Se trata de una varilla de sección constante

colocada horizontalmente sobre dos apoyos, sobre la que actúan dos fuerzas $\vec{F}$ iguales y verticales, separadas cada una de ellas de su apoyo más próximo por la misma distancia d . Es fácil ver por la simetría del problema que el equilibrio estático de la varilla exige que las dos fuerzas de contacto en los apoyos sean iguales y opuestas a las fuerzas aplicadas $\vec{F}$. Así, las dos fuerzas de la derecha constituyen un par de fuerzas, cuyo momento es (véase el capítulo 4):

$$\vec{M} = \vec{d} \times \vec{F}$$

con dirección perpendicular al plano del dibujo y sentido antihorario. Analizaremos problemas de flexión en un plano, con lo que todos los momentos tienen la misma dirección, perpendicular a dicho plano. Por ello, podemos prescindir de su carácter vectorial y en adelante consideraremos sólo sus módulos. El par de fuerzas de la izquierda tiene el mismo módulo $M = dF$, pero sentido opuesto, es decir, horario. El hecho de que los dos pares de fuerzas sean iguales de magnitud y con sentido opuesto asegura el equilibrio de la varilla frente a la rotación: la varilla se curva, pero no gira como un todo.

La acción externa que produce la flexión pura de una varilla es el conjunto de estos dos pares de fuerzas iguales y opuestos aplicados sobre sus extremos y se denomina momento flector. Tiene dimensiones de fuerza multiplicada por longitud

$$[M] = F \times L$$

Cuando se requiere un **convenio de signos** éste afecta al conjunto de los dos pares. El conjunto que hemos analizado se considera positivo: el centro de la viga se curva hacia abajo respecto de los extremos. Si invertimos los sentido de ambos pares, el conjunto de pares se considera negativo y el centro de la varilla se curva hacia arriba. En la figura 16.4b se representan simbólicamente los momentos flectores mediante flechas curvadas, como se hace frecuentemente.

Examinemos ahora el significado de la flexión pura. Análogamente a lo que sucede con las fuerzas de tracción, aparece en cada uno de los extremos de la varilla un momento flector interno igual y de sentido opuesto al externo, que se opone a su acción. Este momento interno se transmite a lo largo de la varilla de un extremo a otro, debido a la continuidad del sólido, y asegura que se cumplen las condiciones de equilibrio estático en cada trozo de varilla que seleccionemos. Así, refiriéndonos nuevamente a la figura 16.4c, sobre la

sección transversal Σ , sea cual sea su anchura, actúan momentos flectores M iguales que en los extremos de la varilla. Más adelante, relacionaremos el momento flector con el valor de la deformación de varilla. Veremos que, al analizar un problema concreto de flexión, se considera sólo uno de los dos pares de fuerzas que actúan sobre los extremos de la varilla. Es obvio que, de acuerdo con la discusión anterior, si considerásemos los dos pares, su suma siempre sería nula.

Nótese que las fuerzas $\vec{G}$ representadas en la figura 16.4c, que actúan en la dirección del eje de la varilla sobre sus extremos, produciendo una compresión en la mitad superior de la varilla y una tracción en su mitad inferior, equivalen a pares de fuerzas que son iguales a los tratados anteriormente. Esta clase de esfuerzos es la que se transmite a lo largo de la varilla sometida a flexión pura.

Sobre una varilla pueden actuar, además, otras fuerzas, como las denominadas cortantes o de cizalla que se estudian posteriormente. Se denomina flexión pura la situación en la que la varilla está sometida únicamente a dos pares de fuerzas iguales y opuestos actuando sobre sus extremos. En estas condiciones, de flexión pura, el momento flector es constante a lo largo de la varilla, y ello implica que las deformaciones de trozos sucesivos de igual longitud son iguales, por lo que la varilla adopta la forma de un arco de circunferencia.

Las situaciones representadas en la figura 16.4d-e producen flexión, pero no flexión pura, ya que las fuerzas que actúan no pueden reducirse a un conjunto de dos pares iguales y opuestos sobre los extremos de la varilla. En ambos casos el momento flector cambia a lo largo de su longitud y aparecen esfuerzos cortantes, lo que complica el análisis.

Así como la tracción y la compresión son deformaciones homogéneas, en las que todos los elementos de volumen del sólido sufren deformaciones análogas, la flexión es una deformación heterogénea, en la que las deformaciones varían en distintos puntos de la estructura. En la figura 16.5 se representa una varilla de perfil rectangular sometida a un esfuerzo de flexión pura. El perfil de la varilla se representa en el plano YZ y la flexión se produce en el plano XY . Al producirse la flexión, cada sección de la varilla permanece plana.

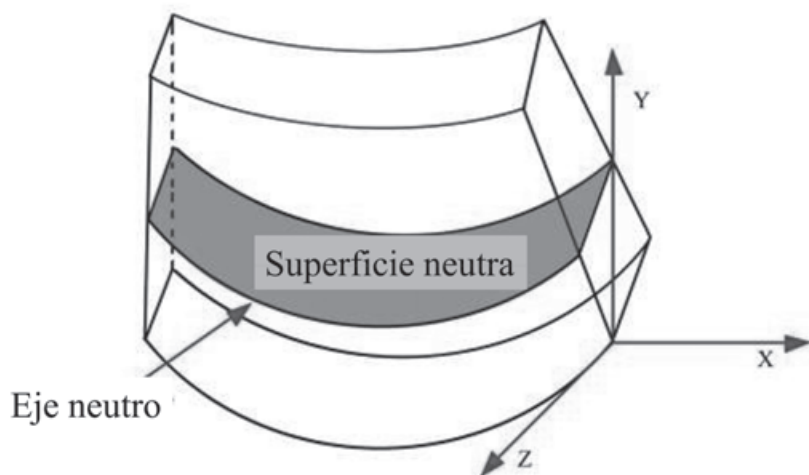


Fig. 16.5. Varilla de sección rectangular sometida a flexión. Vista en perspectiva, que permite observar la superficie neutra y el eje neutro.

Para comprender el tipo de deformaciones que se producen en la varilla, nótese que, en el plano XY, ésta se ha curvado hasta formar un arco de circunferencia. Antes de la flexión, la varilla era recta y todas las longitudes según el eje X, de un extremo a otro, eran iguales. Al flexionarse, según se aprecia en la figura, las longitudes próximas al extremo superior se contraen, mientras que las próximas al extremo inferior se dilatan. Es obvio que debe existir un eje intermedio en el que la longitud permanezca constante y no sufra deformación. Éste es el llamado eje neutro de la varilla. El eje neutro es la intersección con el plano XY de una sección longitudinal de la varilla, denominada superficie neutra.

Puede deducirse mediante un cálculo que la tensión σ , que se produce en un punto de la varilla, situado a una distancia y de la superficie neutra, debida a la acción de un momento flector M , es igual a:

$$\sigma = \frac{E}{R} y = \frac{M}{I_A} y \quad (16.9)$$

que se denomina *fórmula de la flexión*. En esta expresión E es el módulo de Young, R es el radio de curvatura de la varilla flexionada e I_A es un parámetro que depende de la geometría concreta de la varilla (de sección cuadrangular, circular, etc.).

La fórmula indica que la tensión debida a la flexión en un punto de la viga es proporcional al momento flector externo M , a la distancia y del punto a la superficie neutra, e inversamente proporcional al parámetro geométrico I_A .

Observación. La flexión y el aleteo de aves e insectos. Se ha comprobado que la frecuencia f de aleteo de las aves e insectos es inversamente proporcional a la longitud L del ala (véase el capítulo 14):

$$f \propto L^{-1}$$

Una posible explicación para esta relación es que el esfuerzo de flexión (momento flector M) que puede soportar la articulación del ala es aproximadamente constante en todos los animales voladores. Dicho esfuerzo será proporcional a la longitud del ala y a la velocidad angular ω de su movimiento, es decir:

$$M \propto L\omega \propto Lf = \text{constante}$$

de donde se deduce la relación anterior.

Ejemplo. Aplicación a la estructura de árboles y tallos. Alexander (1971) aplicó la fórmula de la flexión al tronco de un árbol de radio r que soporta una fuerza de arrastre F_a transversal provocada por el viento (figura 16.6). Considerando que la fuerza de arrastre actúa sobre el ramaje, a una distancia promedio h del suelo, el momento flector máximo M es el que se produce en el extremo inferior fijo del árbol:

$$M = F_a h$$

Recordemos que este supuesto es análogo al de una viga en voladizo (figura 16.4e) y en este caso el momento flector no es constante, sino que es máximo en la base del árbol y va disminuyendo al aumentar la altura, de modo que, en cualquier sección transversal del árbol, puede calcularse el momento como la fuerza del viento multiplicada por la distancia desde dicha sección hasta el ramaje.

Según la ecuación (16.9), la tensión máxima en la base del tronco es:

$$\sigma = \frac{F_a h}{I_A} r$$

donde el radio r del tronco equivale a la $y_{\max}$ en la fórmula citada. Puede calcularse el parámetro geométrico I_A de una sección circular y resulta $\pi r^4/4$, de modo que sustituyendo este valor en la ecuación anterior se obtiene:

$$\sigma = \frac{4F_a h}{\pi r^3}$$

Recordemos que esta expresión se ha deducido del análisis de esfuerzos en situación de equilibrio. Por tanto, si el radio del tronco del árbol es menor que el que se puede despejar en la fórmula anterior, el equilibrio frente a los esfuerzos de flexión no es posible y el árbol se rompe. En consecuencia, el radio mínimo es:

$$r_{\min} = \left(\frac{4F_a}{\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{3}} \quad (16.10)$$

Suponiendo que la resistencia a una posible fractura producida por el viento sea la exigencia fundamental de un grupo de árboles, esta expresión indica que el radio de la base del árbol debe aumentar proporcionalmente a la raíz cúbica de la altura. No obstante, como veremos a continuación, la resistencia al pandeo es más importante para los árboles que la resistencia a la flexión, de modo que la ley anterior no se verifica en la naturaleza.

En cambio, esta expresión permite estimar cómo varía con la altura el radio del tronco de un árbol determinado. En efecto, de la fórmula anterior se deduce que, para soportar el arrastre del viento, el radio del tronco debe aumentar proporcionalmente a $h^{1/3}$ al alejarnos desde la copa hacia la base. Ciertamente, muchas especies de árboles tienen un tronco cónico, más ancho en la base que a mayor altura (véase la figura 16.6). Naturalmente, la fuerza del viento a la que está sometido un árbol depende de factores diversos, por ejemplo, de que se encuentre aislado o formando parte de un bosque denso.

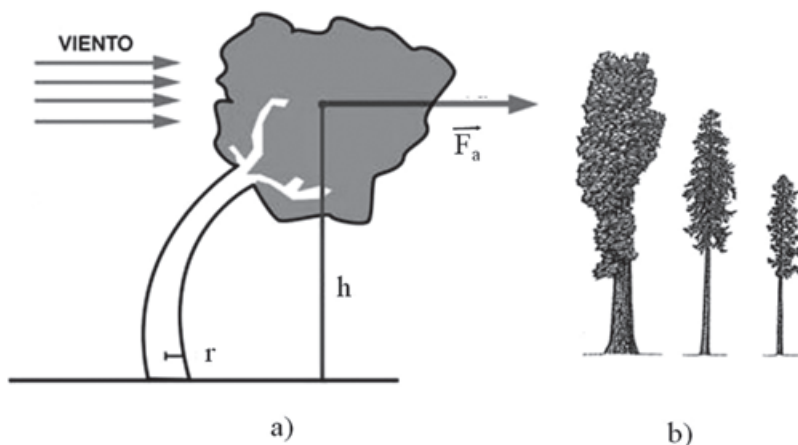


Fig. 16.6. (a) Árbol flexionado por el viento, que ejerce una fuerza de arrastre F_a sobre su ramaje. (b) Ejemplos de árboles cuyos troncos tienen forma de cono.

16.2.4 El pandeo

Una columna vertical con un peso sobre ella está sometida a un esfuerzo de compresión que provoca la consiguiente deformación a lo largo de su eje. Además, se puede producir la deformación representada en la figura 16.7 consistente en una flexión de la columna debida a la fuerza axial, denominada pandeo. Este análisis también puede aplicarse al tronco de un árbol o a un tallo.



Fig. 16.7. El pandeo es una deformación posible de una columna sometida a un esfuerzo de compresión. En la figura se representa una columna pandeada en un arco.

El pandeo es una flexión provocada por una fuerza en el sentido longitudinal. El pandeo puede producir la rotura de la columna, cuando el peso que soporta rebasa cierto valor crítico.

Puede calcularse la relación:

$$P = \frac{\pi^2 EI_A}{l^2} \quad (16.11)$$

Subrayemos que la anterior expresión entre el peso P de la columna, su altura l , el módulo de Young E y el parámetro geométrico I_A (el mismo que aparece en la fórmula de la flexión 16.9) es la correspondiente al estado de equilibrio y, por ello, al peso P se le denomina **peso crítico**. En consecuencia, si el peso es menor, la columna retorna elásticamente a su posición recta. En

cambio, si el peso es mayor, la columna no puede estar en equilibrio y se fractura. Visto de otra manera, examinando el segundo miembro de la ecuación (16.11) para un peso determinado, la columna es más resistente al pandeo cuando aumenta su módulo de Young o el parámetro geométrico I_A , o cuando disminuye su altura.

Ejemplo. Aplicación a los árboles y a los huesos del problema del pandeo.

Considerando que el tronco de un árbol es cilíndrico, de radio r y altura l , su parámetro geométrico, igual que en el ejemplo de la sección anterior, es:

$$I_A = \frac{\pi r^4}{4} \quad (16.12)$$

El peso del tronco es:

$$P = Mg = V\rho g = \pi r^2 l \rho g \quad (16.13)$$

donde M es la masa del tronco, ρ su densidad y g la aceleración de la gravedad. Sustituyendo los valores de las ecuaciones (16.12) y (16.13) en la (16.11), y despejando l , se obtiene:

$$l = \left(\frac{2E}{\rho g} \right)^{\frac{1}{3}} r^{\frac{2}{3}} \quad (16.14)$$

donde E es el módulo de Young de la madera del árbol. Esta ecuación relaciona la longitud del árbol con el radio de su tronco en la situación de equilibrio. Puede interpretarse que si, respecto de esta igualdad, la longitud es mayor o el radio del tronco es menor, el árbol se fractura debido al pandeo. En la figura 16.8 cada punto representa el diámetro del tronco de cierto árbol en función de su altura. Puede observarse que en un amplio rango de alturas, que abarca desde unos dos metros hasta cerca de cien metros, se cumple, aunque con cierta dispersión en los datos, que

$$2r \propto l^{\frac{3}{2}} \text{ y, por tanto, } l \propto r^{\frac{2}{3}} \quad (16.15)$$

lo cual confirma que la resistencia al pandeo debe ser un factor importante en la evolución estructural de los árboles. Cuando un árbol está nevado ha de soportar un peso muy superior al habitual, que facilita la quiebra por pandeo. Por ello, los troncos de los árboles de regiones frías son más gruesos que en regiones cálidas.

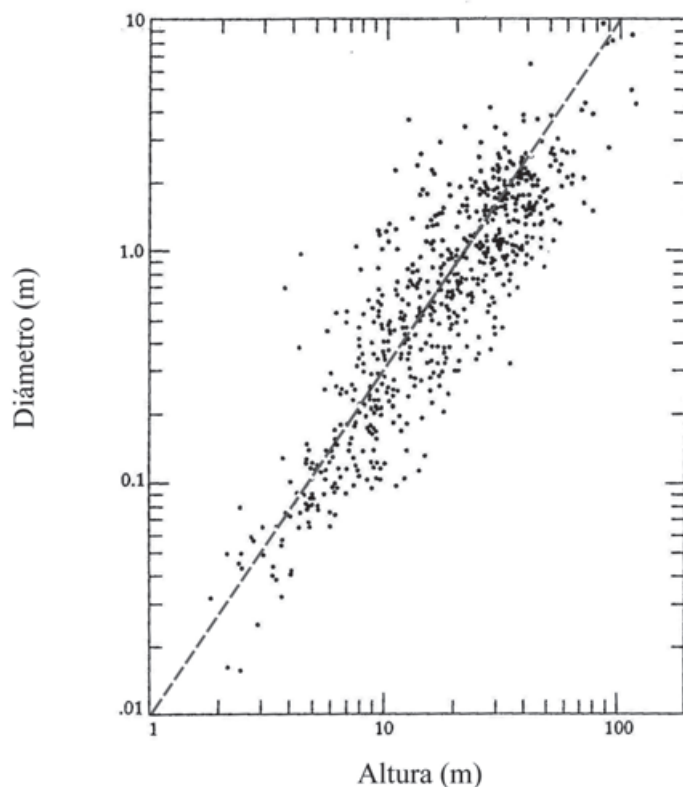


Fig. 16.8. Representación doblemente logarítmica del diámetro d de la base del tronco frente a la altura l , para una selección de casi 600 árboles de Norteamérica, elegidos entre los más anchos y altos de cada especie. Los datos se agrupan en torno a la recta: $d \propto l^{3/2}$ (McMahon, 1973).

Ejemplo. Los **huesos** de sustentación de las patas de los animales también cumplen la relación radio-longitud que se deriva de la resistencia a la rotura por pandeo. El fémur de una persona, por ejemplo (figura 16.9), está sometido a esfuerzos de compresión que no tienen exactamente la dirección axial, por lo que el pandeo se produce siempre. Adicionalmente, la articulación de la rodilla también provoca esfuerzos de pandeo. En la figura 16.9 también se representa la relación longitud-diámetro para huesos de antílopes y se comprueba que cumplen la relación (16.15).

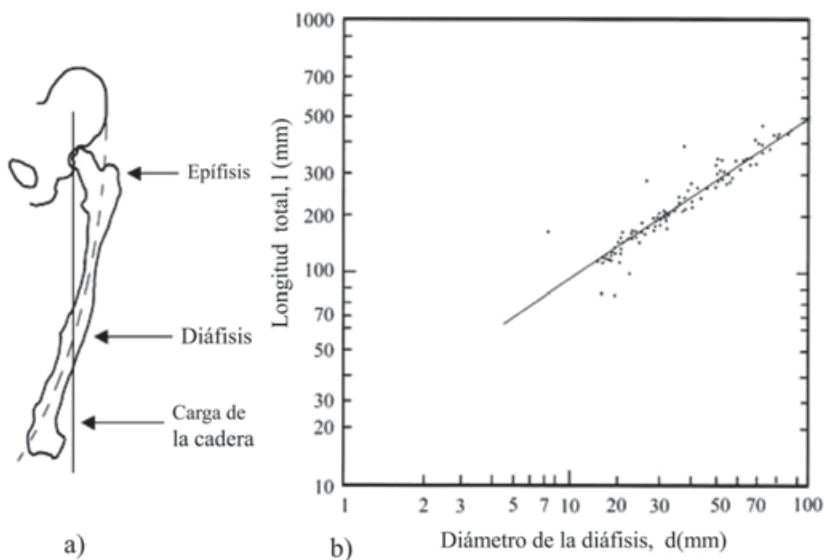


Fig. 16.9. (a) Vista frontal de fémur humano izquierdo en posición de persona erguida. Nótese la curvatura del hueso y la excentricidad de la vertical que señala donde se produce la carga de la cadera, respecto del eje del fémur. (b) Representación doblemente logarítmica de las longitudes de húmeros de antílopes frente a los diámetros de sus diáfisis. Se han seleccionado especies cuyas masas típicas varían de 3 kg a 750 kg. Se verifica con buena aproximación la ley: $l \propto d^{2/3}$, que corresponde a la recta de la gráfica (McMahon, 1975).

Hemos visto que la resistencia a la flexión simple de las columnas sigue una relación:

$$r \propto h^{\frac{1}{3}}$$

mientras que la resistencia al pandeo sigue una ley:

$$r \propto h^{\frac{3}{2}}$$

Ello implica que al aumentar la altura de la columna relativa a su radio prevalecerá la condición de resistencia al pandeo sobre la flexión. Esto explica que tanto en los árboles como en los huesos de sustentación la relación radio-longitud se ajuste a la expresión (16.15).

16.2.5 La dilatación térmica

Todos los materiales sólidos, líquidos y gaseosos cambian de volumen cuando cambia su temperatura. Esta es una propiedad esencialmente termodinámica. El hecho de que los sólidos cambien de volumen cuando cambia su temperatura se debe a que los potenciales interatómicos no son armónicos

(simétricos con forma parabólica), sino asimétricos. En el esquema de la figura 16.10 se representa un potencial interatómico, con algunos de los niveles de energía posibles de un átomo. Nótese que al aumentar el nivel de energía del átomo en el pozo de potencial, cambia su posición media. Dado que, al aumentar la temperatura, los átomos se desplazan en promedio a niveles superiores de energía, se explica que la distancia media entre átomos también aumente, aunque en unos pocos casos excepcionales se produce la situación contraria, que da lugar a lo que llamamos una dilatación negativa.

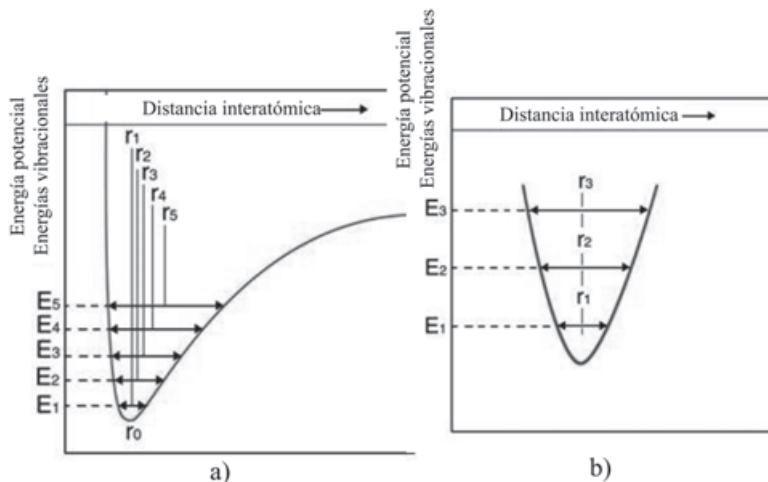


Fig. 16.10. Representación esquemática de la energía potencial interatómica en un sólido.

- (a) Sobre la curva de energía potencial se representan las energías ($E_1, E_2, E_3, \dots$) de los estados vibracionales de los átomos. La curva de energía potencial no es simétrica y, por tanto, el punto medio ($r_1, r_2, r_3, \dots$) de cada estado vibracional ocupa una posición distinta. Al aumentar la temperatura del sólido, son ocupados en promedio más estados vibracionales de mayor energía y, por tanto, la distancia interatómica media también aumenta.
- (b) Si la curva de energía potencial fuese simétrica, como por ejemplo la de un oscilador armónico, la posición del punto medio no cambiaría al aumentar la temperatura.

El coeficiente β de dilatación térmica se define en función de la variación unitaria de volumen de una sustancia, debida a un cambio de temperatura ΔT , mediante la expresión:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (16.16)$$

En Termodinámica se constata que la fórmula anterior da lugar a resultados distintos que dependen del tipo de proceso por el que ha evolucionado el sistema al cambiar de temperatura. Esta cuestión no tiene apenas relevancia cuando nos ocupamos de sólidos o líquidos, pero debe tenerse en cuenta al considerar la dilatación térmica de gases. Con base en estas consideraciones,

se define el coeficiente de dilatación térmica volumétrica β para procesos a presión constante, como figura en la expresión anterior (16.16). De dicha expresión se deduce que las dimensiones de β son del inverso de temperatura y, por tanto, sus unidades son K^{-1} . Esta ecuación puede aplicarse para calcular el incremento finito de volumen ΔV que se produce debido a un pequeño incremento finito de temperatura ΔT , asumiendo que β es constante en ese pequeño intervalo de temperatura:

$$\Delta V = \beta V \Delta T \quad (16.17)$$

El volumen final V será:

$$V' = V + \beta V \Delta T = V(1 + \beta \Delta T) \quad (16.18)$$

En los sólidos puede tener interés la dilatación térmica a lo largo de una cierta dirección. Por ejemplo, interesa conocer la dilatación de un raíl de ferrocarril a lo largo de su tendido, cuando aumenta mucho su temperatura por efecto de la radiación solar, pero tiene menos interés conocer su dilatación volumétrica.

Por ello, se define el coeficiente de dilatación térmica lineal α en un sólido mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (16.19)$$

que relaciona la variación de longitud a lo largo de una de sus dimensiones con la variación de temperatura. El coeficiente de dilatación lineal de un sólido puede tener valores distintos, según la dirección. En los materiales isótropos, la dilatación térmica lineal α es la misma en todas las direcciones. En este caso, se establece una relación simple entre el coeficiente de dilatación térmica de volumen β y el lineal α , que deducimos a continuación. Consideremos un paralelepípedo de lados l_x, l_y, l_z , cuyo volumen será $l_x \times l_y \times l_z$. Se verifica, entonces, la expresión:

$$\ln V = \ln(l_x \times l_y \times l_z) = \ln l_x + \ln l_y + \ln l_z \quad (16.20)$$

Derivando esta igualdad se obtiene:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{l_x} \frac{dl_x}{dT} + \frac{1}{l_y} \frac{dl_y}{dT} + \frac{1}{l_z} \frac{dl_z}{dT} = 3 \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (16.21)$$

donde se han igualado las tres deformaciones unitarias, ya que el sistema es isótropo:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 3 \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = 3\alpha \quad (16.22)$$

La longitud final l' en cierta dirección, debida a la dilatación lineal provocada por un incremento de temperatura ΔT , es igual a:

$$l' = l (1 + \alpha \Delta T) \quad (16.23)$$

siendo l la longitud inicial.

Ejemplo. Efecto de la dilatación térmica del agua de los océanos. Simplificaremos el cálculo mediante las siguientes hipótesis. El volumen total de agua sobre la Tierra es:

$$V = 1,4 \times 10^9 \text{ km}^3$$

En términos prácticos puede considerarse que toda el agua se encuentra en los océanos. La cantidad de agua o hielo sobre los continentes es poco significativa frente a la anterior. La superficie de la Tierra S_T es:

$$S_T = 4\pi R_T^2 = 4\pi (6,37 \times 10^3 \text{ km})^2 \approx 5,1 \times 10^8 \text{ km}^2$$

Denominamos h_0 a la profundidad media del océano. Si toda el agua estuviera repartida por igual, se verificaría $V = S_T \times h_0$, de donde:

$$h_0 = \frac{V}{S_T} = \frac{1,4 \times 10^9}{5,1 \times 10^8} \approx 2,7 \text{ km}$$

Como los océanos ocupan $3/4$ partes de la superficie terrestre:

$$V = \frac{3S_T}{4} h_r$$

y la profundidad media real h_r es:

$$h_r = \frac{4}{3} 2,7 \approx 3,7 \text{ km}$$

Supongamos ahora que la temperatura media del agua aumenta en la cantidad ΔT . Debido a la dilatación térmica, el nuevo volumen de agua V' según la expresión (16.18) será, suponiendo que la superficie ocupada por el agua es constante y sólo puede dilatarse aumentando la altura:

$$V' = V(1 + \beta \Delta T) = S \times h_r (1 + \beta \Delta T)$$

de donde se deduce que la nueva profundidad del agua h será:

$$h_r' = h_r + h_r \beta \Delta T \quad \text{y} \quad \Delta h_r = h_r' - h_r \beta \Delta T$$

De acuerdo con los datos de la tabla 16.3, el coeficiente de dilatación volumétrica del agua a unos 15°C es $\beta = 2,1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Por tanto:

$$\Delta h_r = 3,7 \times 10^3 \times 2,1 \times 10^{-4} \Delta T \approx 0,78 \Delta T \text{ m}$$

Por ejemplo, un incremento ΔT de 2°C daría lugar a una subida media del nivel de los océanos de $0,78 \times 2 \approx 1,6 \text{ m}$. Para $\Delta T \approx 0,6^\circ\text{C}$, la subida sería de $0,78 \times 0,6 = 0,47 \text{ m}$.

Durante el siglo XX la temperatura media de la atmósfera ha aumentado, en esta última cantidad, $0,6^\circ\text{C}$, y el nivel medio de las aguas en aproximadamente $0,2 \text{ m}$. El orden de magnitud del resultado calculado es correcto y la discrepancia se debe, sin duda, a que existe un gradiente de temperaturas desde la superficie hasta el fondo, donde las variaciones son menores.

Tabla 16.3. Coeficiente de dilatación térmica lineal de algunas sustancias a temperatura ambiente

Material	($\alpha \text{ K}^{-1}$)
Acero	11×10^{-6}
Aluminio	24×10^{-6}
Grafito	$7,9 \times 10^{-6}$
Cobre	17×10^{-6}
Vidrio	9×10^{-6}
Hielo	51×10^{-6}

Tabla 16.4. Coeficiente de dilatación térmica volumétrica de algunas sustancias a temperatura ambiente

Sustancia	($\beta \text{ K}^{-1}$)
Acetona	$1,5 \times 10^{-3}$
Agua	$0,21 \times 10^{-3}$
Aire	$3,7 \times 10^{-3}$
Etanol	$1,1 \times 10^{-3}$
Mercurio	$0,18 \times 10^{-3}$

16.2.6 La cizalla o corte

Se denomina cizalla al esfuerzo representado en la figura 16.11, cuando sobre un sólido actúa una fuerza tangencialmente a una de sus caras. Anteriormente, hemos estudiado esfuerzos que actuaban siempre perpendicularmente a la superficie del sólido. En esta sección y las siguientes contemplamos la situación opuesta, en la que la fuerza actúa tangencialmente. En muchas situaciones reales el esfuerzo será una composición de fuerzas normales (perpendiculares a la superficie) y tangenciales.

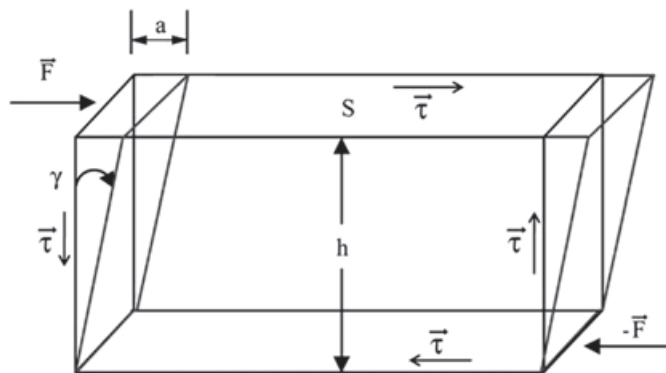


Fig. 16.11. Deformación de corte o cizalla. El paralelepípedo está sujeto al suelo por su cara inferior. La fuerza externa $\vec{F}$ produce un giro de ángulo γ de las caras derecha e izquierda del paralelepípedo, pero su volumen no cambia. El suelo ejerce una fuerza de contacto $-\vec{F}$ sobre el sólido. El equilibrio de momentos exige que, como consecuencia de las acciones de la fuerza $\vec{F}$ y $-\vec{F}$, actúen sobre el paralelepípedo los cuatro esfuerzos de cizalla $\vec{\tau}$ que se representan en la figura.

Volviendo a la misma figura, sobre el sólido sólo actúa, aparentemente, la fuerza $-\vec{F}$ sobre la cara superior. Sin embargo, como el sólido está sujeto por su base, sobre la cara inferior ha de actuar una fuerza de contacto $-\vec{F}$, que asegura que el volumen no se desplace. Se denomina esfuerzo cortante $\vec{\tau}$ al cociente de la fuerza $\vec{F}$ y la superficie S sobre la que actúa:

$$\vec{\tau} = \frac{\vec{F}}{S} \quad (16.24)$$

Si sobre el sólido sólo actúan estas dos fuerzas, o esfuerzos cortantes, el sólido no estaría en equilibrio estático, ya que la suma de fuerzas es cero, pero la suma de momentos no lo es. El equilibrio de momentos requiere que aparezcan dos fuerzas o esfuerzos cortantes en las caras laterales perpendiculares a la base, de igual módulo que las anteriores. En la figura 16.11 se representan las cuatro tensiones cortantes $\vec{\tau}$, que actúan en esta situación. Es obvio que, en este ejemplo, los esfuerzos cortantes verticales que actúan sobre

las caras laterales del sólido también se deben a fuerzas de contacto proporcionadas por la superficie que sujeta al sólido y que evitan que el sólido gire sobre su arista de apoyo inferior derecha. De modo que la cizalla más simple posible consiste en la acción de las cuatro tensiones cortantes representadas en la figura 16.11.

La deformación que produce la cizalla se describe mediante la magnitud γ , que representa una deformación unitaria o, alternativamente, un ángulo medido en radianes:

$$\frac{a}{h} = \operatorname{tg} \gamma \approx \gamma \quad (16.25)$$

En efecto, a/h es la longitud que se desplaza la arista sobre la que se ejerce la fuerza, dividida por la altura h del sólido, y se trata, por tanto, de una deformación unitaria: una longitud dividida por otra, que implica una magnitud adimensional. Además, en la figura se constata que esta magnitud es igual a la tangente del ángulo γ que ha girado la cara lateral del sólido respecto de la cara base. En la práctica, la distancia a es muy pequeña comparada con la altura h , de modo que la tangente del ángulo γ es aproximadamente igual al propio ángulo medido en radianes, como se expresa en la fórmula anterior.

Cuando se deforma un sólido mediante un esfuerzo cortante se cumple la ley de Hooke para pequeñas deformaciones, análogamente a lo que ocurre en el caso de esfuerzos de tracción y compresión, lo cual a su vez es una nueva manifestación del principio general de la respuesta de un sistema ante pequeñas desviaciones respecto de su estado de equilibrio estable (capítulo 5). La deformación γ es proporcional al módulo τ del esfuerzo cortante aplicado, de acuerdo con la expresión:

$$\tau = G\gamma \quad (16.26)$$

La constante de proporcionalidad G se denomina módulo de rigidez. De la fórmula anterior se deduce que las dimensiones de G son iguales que las del esfuerzo τ , es decir, dimensiones de presión, ya que γ es adimensional.

El módulo de rigidez G es una característica de cada material, pero no es independiente del módulo de Young E y del coeficiente de Poisson ν , que hemos empleado en las secciones anteriores, sino que se puede expresar en función de éstos como:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (16.27)$$

Esta expresión indica que, en realidad, existe cierta relación entre los esfuerzos normales (tracción y compresión) y el esfuerzo cortante (cizalla).

16.2.7 La torsión

En la figura 16.12 se representa una barra de sección circular sometida a un esfuerzo de torsión. La barra está empotrada a una pared y sobre su extremo libre actúa un par de fuerzas que tiende a hacerla girar alrededor de su eje. La acción del par de fuerzas puede representarse por el momento $\vec{T}$ del par de torsión:

$$\vec{T} = \vec{P} \times \vec{d} \quad (16.28)$$

Es obvio que el equilibrio mecánico de la barra exige que la pared ejerza un par de fuerzas o momento igual y de sentido contrario al anterior, ya que, de lo contrario, la barra, en lugar de deformarse, giraría alrededor de su eje.

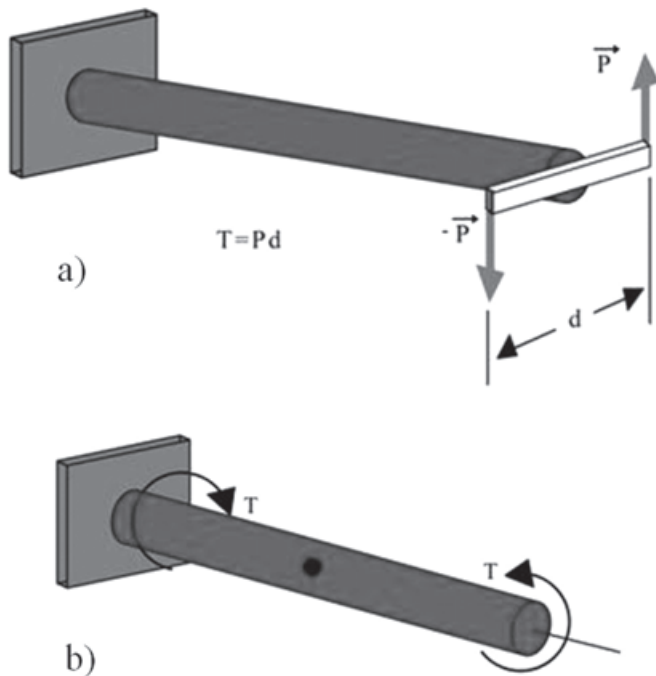


Fig. 16.12. Barra empotrada por un extremo, sometida a un esfuerzo de torsión. (a) El momento de torsión es producido por el par de fuerzas ($\vec{P}$, $-\vec{P}$). La pared ejerce un momento de torsión igual y de sentido contrario, ya que la barra está en equilibrio estático. (b) Representación simbólica de los momentos de torsión mediante arcos de circunferencia.

El caso más simple de deformación de torsión se denomina torsión pura y produce un giro de las secciones transversales de la barra, sin que varíen ni su radio ni su longitud. Por tanto, el volumen permanece invariable, por lo que se trata de un caso particular de corte o cizalla. Los esfuerzos de torsión aparecen, por ejemplo, cuando se utiliza un destornillador o en los dispositivos que transmiten potencia mediante el giro, como en el eje de un motor de automóvil o de la hélice de un barco. Existe un instrumento científico para la medida de fuerzas muy pequeñas, tal como se vio en el capítulo 3, denominado balanza de torsión, de gran importancia histórica, ya que con él midió Cavendish el valor de la constante gravitatoria y, posteriormente, Coulomb la constante de interacción electrostática que lleva su nombre. Los huesos se encuentran frecuentemente sometidos a esfuerzos de torsión. Por ejemplo, las roturas que se producen en los accidentes de esquí se deben en muchos casos a un esfuerzo de torsión provocado por que una tabla se engancha en la nieve y no gira junto con la pierna.

Mediante un análisis detallado se obtiene para una varilla cilíndrica la relación:

$$\tau_{\max} = \frac{Tr}{I_p} \quad (16.29)$$

Esta expresión se conoce como la *ecuación de la torsión* y muestra que la tensión tangencial máxima $\tau_{\max}$ es proporcional al par externo T aplicado, al radio r de la varilla e inversamente proporcional al parámetro geométrico I_p .

También puede relacionarse el ángulo de torsión Φ de una barra cilíndrica de material elástico con el par de torsión T aplicado:

$$\Phi = T \frac{L}{GI_p} \quad (16.30)$$

El coeficiente que multiplica al par de torsión T en la ecuación anterior sólo depende de la geometría (parámetro geométrico I_p y longitud de la barra L) y de las propiedades elásticas de la barra (módulo de rigidez G). Dicho coeficiente es, lógicamente, igual al ángulo Φ que produce un par unidad ($T = 1$), y se denomina *flexibilidad torsional*.

Ejemplo. Resistencia a la torsión de dos huesos de distinto tamaño. Supongamos que el fémur de un animal es un cilindro macizo con un radio de 20 mm y el de otro individuo de la misma especie tiene un radio de 22 mm, y que el ángulo máximo que puede girar el hueso sobre su eje antes de la fractura es $\alpha_{\max} = 3^\circ$. Despejando el par de torsión T en la ecuación anterior, y dividiendo el par T_1 del hueso delgado por el par T_2 del hueso grueso, se obtiene:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\alpha_{\max} G I_{P1} / L}{\alpha_{\max} G I_{P2} / L} = \frac{I_{P1}}{I_{P2}} = \frac{r_1^4}{r_2^4} = \frac{20^4}{22^4} = 0,70$$

En las igualdades anteriores se ha considerado que los ángulos máximos, los módulos G de cizalla y las longitudes L de los dos huesos son iguales. El valor del parámetro geométrico de un círculo es $I_p = \pi r^4 / 2$. El resultado obtenido indica que el hueso delgado soporta un par de torsión menor (un 70 %) que el hueso grueso antes de fracturarse.

Ejemplo. Resistencia a la torsión de huesos huecos. El resultado del ejemplo anterior es cualitativamente correcto, pero no se ha tenido en cuenta que el fémur es un hueso hueco. Veamos ahora que un tubo resiste con mayor eficacia los esfuerzos de torsión que un cilindro macizo. Comparemos la resistencia a la torsión de un cilindro macizo de 1 cm de radio con la de un tubo cilíndrico hueco de 0,5 cm de radio interior, pero con la misma área de la sección transversal que el anterior. Nótese que si ambos sólidos tienen la misma longitud y densidad, su masa será la misma.

En primer lugar calcularemos el radio exterior del cilindro hueco. La superficie del cilindro macizo es:

$$S_1 = \pi r^2 = \pi \text{ cm}^2$$

La del tubo es:

$$S_2 = \pi(r_{\text{ext}}^2 - r_{\text{int}}^2) = \pi(r_{\text{ext}}^2 - 0,5^2) \text{ cm}^2$$

Igualando ambas superficies y despejando el radio exterior del tubo, se obtiene:

$$r_{\text{ext}}^2 = 1 + 0,5^2 = 1,25$$

El parámetro geométrico del tubo del ejemplo es:

$$I_{p2} = \frac{\pi}{2}(r_{ext}^4 - r_{int}^4) = \frac{\pi}{2}(1,56 - 0,06) = \frac{\pi}{2}1,50 \text{ cm}^4$$

El parámetro geométrico del cilindro macizo es:

$$I_{p1} = \frac{\pi}{2}r^4 = I_p = \frac{\pi}{2} \text{ cm}^4$$

Como hemos visto en el ejemplo anterior, la resistencia a la torsión es proporcional al parámetro geométrico, de modo que el resultado indica que el hueso hueco es un 50 % más resistente a los esfuerzos de torsión que el hueso macizo de la misma masa.

16.3 Plasticidad

Al tratar la deformación por tracción o compresión se ha comentado que los sólidos tienen un límite elástico. Para deformaciones superiores a este límite, el sólido no vuelve a su forma original, sino que mantiene permanentemente parte de la deformación producida por el esfuerzo correspondiente. La deformación de estas características se denomina *deformación plástica*. El límite elástico, a partir del cual se producen deformaciones plásticas, es muy dependiente de las características específicas de la muestra. Por ejemplo, en el caso del aluminio, el límite elástico de un monocristal puede ser de $0,4 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$, mientras que el del aluminio comercial es $200 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$.

La deformación plástica modifica el valor del límite elástico del material previamente deformado. Cuando se somete un sólido a una deformación plástica, el límite elástico del material aumenta. Este fenómeno se denomina *endurecimiento*. La técnica del endurecimiento se utiliza para trabajar los metales en frío, de modo que alcancen mejores propiedades para su uso. Cuando se dobla con los dedos una varilla metálica y queda deformada, luego es más difícil enderezarla, y volverla a doblar. Ello se debe a que el límite elástico del material ha aumentado.

Con ayuda de la figura 16.13 se puede entender el comportamiento de un material sometido a una deformación plástica.

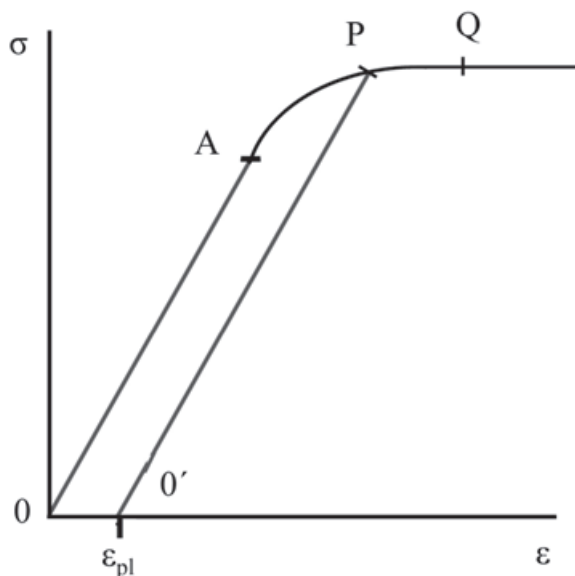


Fig. 16.13. Comportamiento plástico de un sólido, representado en un diagrama esfuerzo-deformación. Desde el origen O hasta el punto A, la deformación es linealmente elástica.

A partir de A, el comportamiento es plástico. Resto de detalles en el texto.

En la figura se representa la curva de esfuerzo σ frente a deformación ε para cierto material. Supondremos, para simplificar, que todo el régimen elástico del material es lineal, desde el origen hasta el punto A, que determina su límite elástico. Cuando el material se somete a un esfuerzo menor que el correspondiente a dicho punto, la deformación se anula al retirar el esfuerzo. Sin embargo, cuando el esfuerzo es mayor, por ejemplo, hasta el punto P, al retirarlo, el material retorna a lo largo de la curva PO'. Esto significa que la deformación no es reversible, sino que parte de ella queda incorporada al material. Adicionalmente, el límite elástico del material ha aumentado. Si se somete nuevamente a un esfuerzo menor o igual al que corresponde al punto P, su comportamiento será elástico. Se ha producido un endurecimiento del límite elástico desde A hasta P. Al disminuir el esfuerzo, la deformación del material disminuye según una recta paralela a OA, es decir, siguiendo la ley de Hooke, y al hacerse cero el esfuerzo, el material ha quedado deformado en la magnitud ε_{pl} , denominada deformación plástica.

Si se aplica un nuevo esfuerzo al material, la deformación transcurre elásticamente, al principio, según la recta OP. Si se detiene el esfuerzo antes de llegar a P, el material retorna elásticamente al punto O'. Si, en cambio, el esfuerzo va más allá del punto P, se produce una deformación plástica

ulterior, a lo largo de la curva PQ, que dará lugar a un nuevo incremento del límite de elasticidad.

No obstante, el límite de elasticidad no aumenta indefinidamente. Antes, puede producirse la *fluencia* del material en un punto Q, llamado límite de fluencia. Bajo la acción de un esfuerzo igual al límite de fluencia el material fluye como un líquido, aumentando indefinidamente su deformación. Esta es la situación que se aprovecha, por ejemplo, en la técnica, para fabricar un hilo fino sometiendo a un metal a un gran esfuerzo sobre un pequeño orificio. El metal fluye por el agujero formando un hilo con el mismo diámetro que el del orificio. Nótese que en ninguna clase de deformaciones, excepto la compresión volumétrica, puede producirse un esfuerzo superior al límite de fluencia.

El límite de fluencia no se alcanza en todas las situaciones, ya que antes puede producirse la rotura del material. Es más fácil de observar en la compresión contra un orificio o en la torsión. En cambio, en los esfuerzos de tracción la rotura se ve facilitada por la existencia de grietas microscópicas en el material, donde se acumulan las tensiones elásticas.

Rotura y dislocaciones

Las propiedades plásticas de un material son muy distintas según las características microscópicas de la muestra de la que se trate. En ellas tiene gran influencia la presencia de un tipo de defectos del cristal denominados dislocaciones. En la figura 16.14 se representa un ejemplo de dislocación. La plasticidad de un sólido está relacionada con la presencia de dislocaciones en el cristal, así como con la mayor o menor facilidad con que éstas se desplazan por el material. Cuando el sólido es sometido a un esfuerzo superior al límite elástico, las dislocaciones se desplazan y el cristal adquiere una nueva configuración en la que vuelve a tener un comportamiento elástico para esfuerzos inferiores al que ha producido el cambio de configuración.

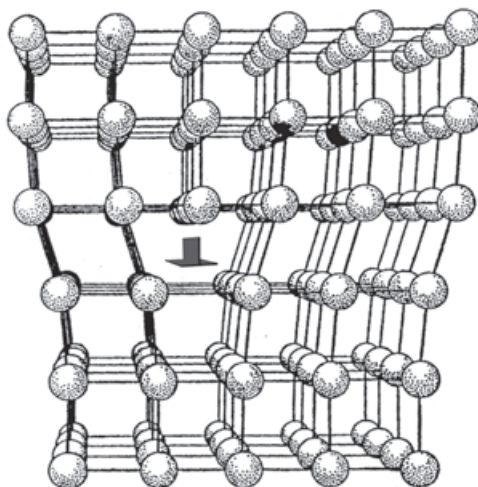


Fig. 16.14. Ejemplo de dislocación en un cristal. En las tres filas superiores hay cinco cadenas de átomos, y en las tres inferiores hay seis. El cristal adapta su estructura alrededor de la cadena que falta.

En la estructura microscópica de los materiales amorfos, como el vidrio, no existe una red cristalina ordenada en la que se formen dislocaciones. Esta es la razón de que los vidrios sean, normalmente, más quebradizos que los cristales. Estos últimos, antes de romperse, son capaces de experimentar deformaciones plásticas.

16.4 Materiales viscoelásticos

Muchos materiales presentan un comportamiento frente a los esfuerzos que no puede describirse correctamente con los conceptos utilizados anteriormente.

Entre los materiales biológicos, tienen mucha importancia los denominados viscoelásticos. En esta sección se examinan sus propiedades fundamentales. Desde el punto de vista microscópico, se trata de materiales compuestos por moléculas muy largas, más o menos plegadas y entrelazadas. Existen muchos viscoelásticos naturales, como el caucho. En la actualidad, también se sintetizan artificialmente polímeros con estas características, como el cloruro de polivinilo (PVC).

Estos materiales se caracterizan por tener un comportamiento que puede ser elástico o viscoso según las circunstancias. Se entiende por comportamiento viscoso aquel en el que la deformación depende del tiempo de aplicación del esfuerzo sobre el material. A diferencia de lo que ocurre con un sólido elástico, en el caso de un sólido viscoso, la deformación producida por

cierto esfuerzo depende del tiempo durante el que actúa. Es una experiencia cotidiana que, si una persona se sitúa sobre una superficie de alquitrán caliente o de barro muy húmedo, se hunde cada vez más en el mismo cuanto más tiempo transcurre. Sin embargo, en un contacto rápido, la respuesta es elástica. Estos materiales se comportan como un fluido viscoso con un coeficiente de viscosidad muy elevado. Otra propiedad característica de los materiales viscosos es que cuando se retira el esfuerzo que ha provocado la deformación, el material queda deformado o vuelve muy lentamente hacia su forma original.

Un parámetro que caracteriza adecuadamente el comportamiento de un material viscoelástico es el tiempo de relajación. Aproximaremos el comportamiento de un material viscoelástico suponiendo que la deformación ε aumenta proporcionalmente al tiempo t de aplicación de un esfuerzo constante σ ($\frac{d\sigma}{dt} = 0$) y, de acuerdo con la ley de Hooke, también proporcionalmente al esfuerzo σ .

$$\varepsilon(t) = k\sigma t \quad (16.31)$$

Mediante un análisis detallado se obtiene la expresión:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(kEt) = \varepsilon_0 \exp \frac{t}{\tau}$$

donde E es el módulo de Young. La constante $\tau = 1/kE$ se denomina tiempo de relajación de la deformación del material viscoelástico y es el intervalo de tiempo necesario para que la deformación se multiplique por e , desde una deformación inicial ε_0 , manteniendo constante el esfuerzo aplicado sobre el material.

El tiempo de relajación τ puede expresarse en función de la viscosidad del material η y del módulo de Young E , mediante la expresión:

$$\tau \propto \frac{\eta}{E} \quad (16.32)$$

Una vez definido el tiempo de relajación, pueden entenderse los tipos de comportamiento que presenta un material viscoelástico. Se consideran tres regímenes característicos:

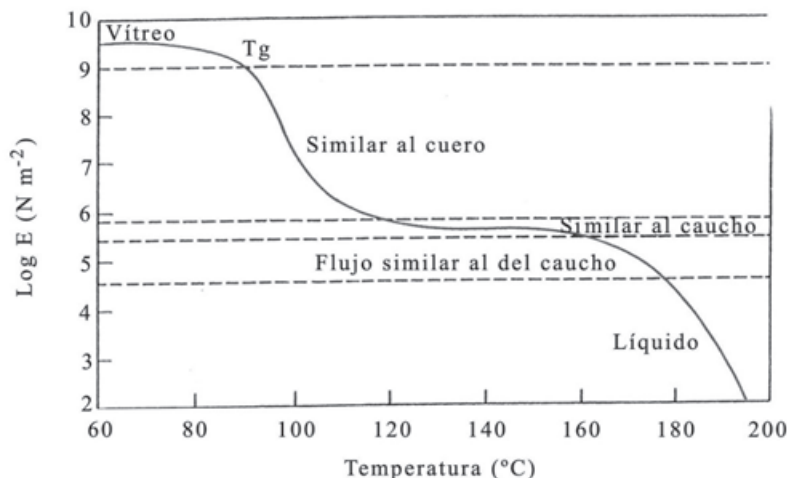


Fig. 16.15. Representación semilogarítmica de la variación en función de la temperatura del módulo de Young E de un material viscoelástico (poliestireno). A temperaturas inferiores a T_g (temperatura de la transición vítrea) el material se comporta como cualquier sólido amorfo elástico. Al aumentar la temperatura el módulo de Young disminuye en varios órdenes de magnitud y las propiedades elásticas cambian drásticamente (Aklonis *et al.*, 1972).

a) Linealmente elástico. Cuando el esfuerzo actúa durante un tiempo Δt muy pequeño frente al tiempo de relajación τ ($\Delta t \ll \tau$). Las deformaciones son pequeñas y recuperables.

b) Viscoso: $\Delta t \gg \tau$. Las deformaciones son grandes y el material no vuelve a su forma original al retirar el esfuerzo.

c) Intermedio: $\Delta t \simeq \tau$. Las deformaciones alcanzan un tamaño considerable. El material no vuelve a su forma original inmediatamente, pero, sin esfuerzo aplicado, vuelve con la misma ley temporal que al aplicar el esfuerzo. Esta situación se conoce como *elasticidad diferida*.

Las propiedades de los materiales viscoelásticos sufren variaciones muy intensas con la temperatura, como puede apreciarse en la figura 16.15.

Los materiales viscoelásticos tienen un módulo de Young del orden de 10^6 Nm^{-2} , es decir, tres o cuatro órdenes de magnitud inferior al de los materiales más rígidos. Por tanto, son muy deformables, incluso con esfuerzos débiles. Por otro lado, de la ecuación (16.8) puede deducirse que, para un esfuerzo dado, un material viscoelástico es capaz de absorber, y posteriormente liberar, una mayor cantidad de energía elástica. Los seres vivos hacen uso de estas propiedades, especialmente en los llamados biomateriales flexibles, que se describen posteriormente.

16.5 Biomateriales

Los seres vivos han desarrollado a lo largo de la evolución una enorme variedad de materiales con propiedades y funciones muy distintas. Muchos de estos materiales han sido utilizados por la humanidad para todas sus necesidades y actividades: la madera, la seda, el cáñamo, el caucho, el marfil, las pieles y muchos más. También el hombre ha aprendido a imitar a la naturaleza y sintetiza químicamente algunos materiales análogos. En la siguiente descripción de materiales biológicos se atiende esencialmente a la función que cumplen los mismos en los seres que los poseen.

En orden a la función que cumplen en el organismo, se pueden clasificar los biomateriales en tres grupos: materiales de tracción, materiales flexibles y materiales rígidos. Como en casi cualquier clasificación, la división no es completamente precisa. Todos los materiales poseen en cierto grado las tres propiedades anteriores. Por tanto, se intenta destacar aquella que sobresale funcionalmente.

16.5.1 *Materiales de tracción*

Estos materiales son fibrosos, resistentes y poco extensibles, cuando se les somete a esfuerzos de tracción, pero se deforman mucho más fácilmente por esfuerzos de compresión o perpendiculares a la dirección de las fibras. La característica estructural básica de estos materiales es que están formados por fibras que forman cuerdas. Poseen una elevada rigidez a la tracción, es decir, un elevado módulo de Young para estos esfuerzos, que se debe a la orientación preferente de las fibras alineadas en una dirección. Además, son muy flexibles, porque las fibras pueden deslizarse unas con respecto a otras y aliviar así las tensiones elásticas de cizalla. Las fibras están formadas por disposiciones poliméricas de proteínas y polisacáridos. Estas moléculas también forman parte de materiales biológicos rígidos, pero, en ese caso, que se examina más adelante, parte de las propiedades mecánicas se debe a la matriz que sustenta a las fibras. En los materiales de tracción, las propiedades mecánicas vienen dominadas por las propiedades de las fibras.

Una característica general de estos materiales es que las cadenas moleculares se agregan con orden cristalino, por lo que se denominan polímeros cristalinos. Entre los materiales biológicos de tracción, consideraremos la seda, el colágeno, la celulosa y la quitina. Algunos polímeros cristalinos sintéticos de propiedades análogas son el polietileno, el nailon y el teflón. En general, el carácter cristalino del polímero le confiere una mayor rigidez. Así, el módulo de Young de estos materiales es dos o tres órdenes de magnitud

superior al de los polímeros amorfos, que veremos más adelante como materiales flexibles.

La seda

El término seda suele asociarse a las fibras que forman el capullo de la mariposa *Bombyx mori*, pero muchas otras especies de artrópodos producen sustancias parecidas. En particular, los hilos de araña son otra clase de seda. En general, se entiende por sedas las fibras que hila externamente el animal para la confección de capullos y telas. En la figura 16.16 se representa un esquema de la estructura molecular de la seda de *Bombyx mori*, que, como puede observarse, presenta cierto plegamiento de los enlaces.

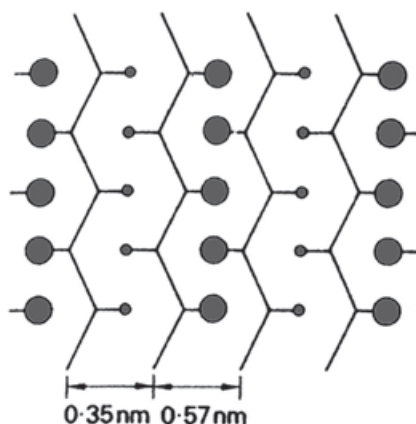


Fig. 16.16. Disposición microscópica de las cadenas en la seda de *Bombyx mori*. Los círculos pequeños representan los hidrógenos de la cadena de glicocola. Los círculos grandes, el CH_3 u OH de las cadenas laterales de serina o alanina. Nótese el plegamiento de las cadenas (Marsh *et al.*, 1955).

Las fibras constan de una proteína básica, la fibroína, cuyos componentes mayoritarios son los aminoácidos glicocola, alanina y serina. Las fibroínas se mantienen adheridas unas a otras mediante otra proteína, la sericina, que no desempeña ningún otro papel estructural.

Las propiedades mecánicas de las sedas varían en gran medida, según la función que desempeñan. En la figura 16.17 se representa una tela de la araña de jardín *Aranea diadematus*.

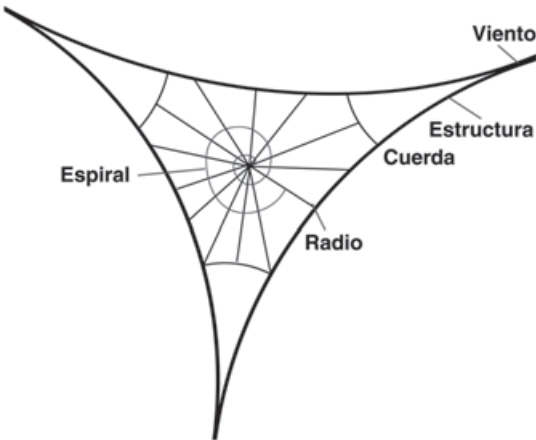


Fig. 16.17. Tela de *Araneus*. Cada tipo de hilo representado en la figura tiene características distintas. Los vientos y estructura son más rígidos que el resto. Los radios y espirales son muy deformables y pegajosos para soportar el impacto de las presas y mantenerlas sujetas.

Los módulos de Young de las sedas son del orden de magnitud de $5 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ y varían, en unidades de 10^9 Nm^{-2} , desde un valor de 2 para el hilo del capullo de la araña de jardín hasta 10 para el de la mariposa de la seda. Los esfuerzos de rotura por tracción pueden ser tres veces superiores a los del acero, que es uno de los materiales artificiales con un mayor esfuerzo de rotura.

Tabla 16.5. Propiedades extensibles de algunos biomateriales			
Material	E(N/m ²)	σ_{rot} (N/m ²)	Extensibilidad
Seda	$2\text{-}6 \times 10^9$	500×10^6	25 %
Tendón	1×10^9	50×10^6	8 %
Cáñamo	50×10^9	900×10^6	2 %
Lino	50×10^9	900×10^6	2 %
Quitina	50×10^9	900×10^6	2 %
Cartílago	5×10^9	1×10^6	10 %
Concha	$40\text{-}100 \times 10^9$	100×10^6	
Fémur humano			
-tracción	17×10^9	120×10^6	
-compresión	18×10^9	220×10^6	
Madera	$6\text{-}9 \times 10^9$	$40\text{-}100 \times 10^6$	

Los datos anteriores deben tomarse a título indicativo y de comparación, ya que existe una gran dispersión en los datos de propiedades mecánicas de los materiales biológicos. Ello se debe a la dificultad experimental derivada de las características de las muestras, como, por ejemplo, su tamaño y grado

de humedad, así como al hecho de que las características pueden cambiar apreciablemente de un individuo a otro. No obstante, en la tabla anterior se aprecian las características más distintivas de algunos biomateriales.

Diversos materiales biológicos pueden formar parte de estructuras de tracción o, alternativamente, de materiales flexibles o rígidos. Entre ellos, algunos de los más abundantes en distintas especies son el **colágeno**, que es la fibra estructural básica del reino animal, y se encuentra en varias estructuras flexibles. Es el componente básico de algunas estructuras de tracción, como los tendones y ligamentos. No se trata de una proteína única, sino de secuencias con contenido parecido de aminoácidos. Alrededor de un tercio lo constituye la *glicocola*.

La **quitina** es el segundo material fibroso básico del reino animal, especialmente abundante en estructuras de artrópodos, aunque también existe en cierto número de plantas. Principalmente, forma parte de la cutícula, que es la estructura esquelética externa de los artrópodos. Como material de tracción, es la base del apodema o tendón de estos animales.

La **celulosa** es la más abundante de las sustancias fibrosas naturales, pero su presencia en materiales de tracción es muy limitada. Suele encontrarse como componente fibrilar con alto módulo de Young en compuestos rígidos, como la madera. Sin embargo, los materiales de tracción compuestos por celulosa proporcionan cierto número de fibras textiles importantes, como el lino, el algodón o el cáñamo.

Ejemplo. Diámetro de una seda de araña capaz de soportar su peso, y longitud de hilo que puede fabricar. Supongamos que se trata de una araña cuya masa es igual a 1 g, que tiene unas reservas de seda iguales al 10 % de su masa corporal, siendo la extensibilidad de la seda igual al 20 %, su densidad $\rho_s = 1,3 \text{ g/cm}^3$ y su módulo de Young $E = 5 \times 10^9 \text{ N/m}^2$.

La deformación ε producida por el peso (mg) de la araña es:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{mg/(\pi r^2)}{E}$$

donde σ es el esfuerzo de tracción sobre el hilo y r es su radio. Como la extensibilidad es 20 %, ello indica que con una deformación $\varepsilon = 0,20$ el hilo se rompería, de modo que despejando r y sustituyendo este valor de la deformación, se obtiene:

$$r = \sqrt{\frac{mg}{\pi E \times 0,20}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-3} \times 9,8}{\pi \times 5 \times 10^9 \times 0,20}} \approx 1,8 \times 10^{-6} \text{ m} = 1,8 \text{ } \mu\text{m}$$

De modo que el diámetro del hilo es $\varnothing = 2r = 3,6 \text{ } \mu\text{m}$. De hecho, los diámetros de sedas de araña varían entre 1 y 10 micras.

Para calcular la longitud de hilo que puede fabricar la araña, estimemos en primer lugar el volumen de seda disponible que es igual a su masa, un 10 % de la del animal (0,1 g), dividida por la densidad de la seda.

$$V = \frac{m}{\rho_s} = \frac{0,10}{1,3} = 0,077 \text{ cm}^3$$

Considerando que el hilo es cilíndrico, su longitud será:

$$l = \frac{V}{\pi r^2} = \frac{0,077 \times 10^{-6} (\text{m}^3)}{\pi (1,8 \times 10^{-6})^2 (\text{m}^2)} \approx 7,6 \times 10^3 \text{ m} = 7,6 \text{ km}$$

16.5.2 Materiales flexibles

Los materiales biológicos denominados flexibles son muy deformables sin romperse, ya que su módulo de Young es bajo, mostrando propiedades elásticas análogas a las del caucho. Están formados por moléculas de cadena larga formando polímeros amorfos.

Los biomateriales flexibles se clasifican en tres categorías. La primera comprende a las proteínas con propiedades muy similares a las del caucho, entre las que se encuentran la resilina, del sistema volador o saltador de los insectos, la abductina, del ligamento interno de la concha de los moluscos bivalvos, y la elastina, caucho proteico de los vertebrados, presente, por ejemplo, en el ligamento de la nuca de los ungulados. Suelen encontrarse en órganos que requieren almacenar energía elástica para procesos cíclicos de velocidad relativamente alta.

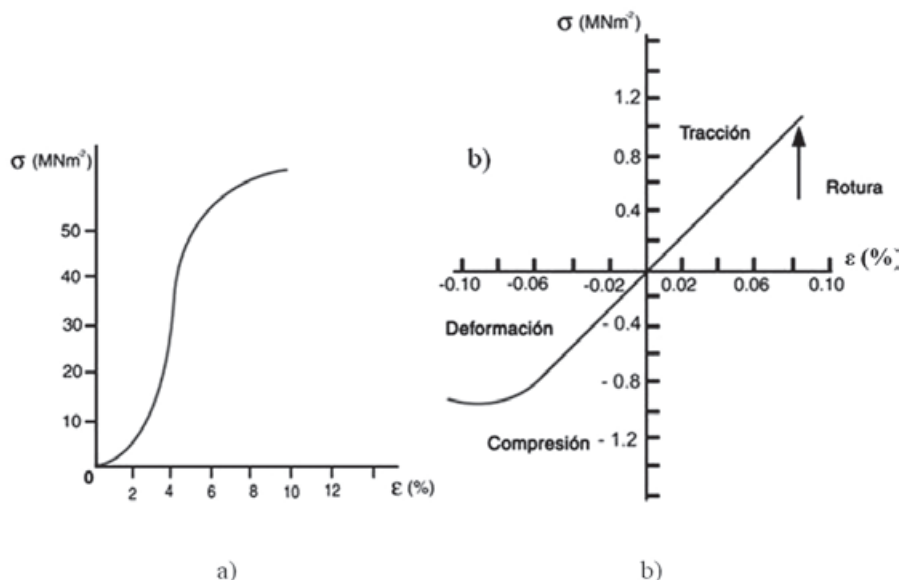


Fig. 16.18. a) Curva típica de esfuerzo-deformación de un tendón. La zona normal de trabajo alcanza deformaciones de hasta el 4 %. Por encima de este valor se producen transformaciones irreversibles. Nótese que la zona inicial de la curva no es elástica lineal, ya que no es una línea recta (Rigby *et al.*, 1959). b) Curva de esfuerzo-deformación del cartílago costal humano. Nótese la asimetría entre la zona de tracción (ϵ positiva) y la de compresión (ϵ negativa), que permite que la deformación por compresión sea más elevada antes de producirse la rotura (Kenedi *et al.*, 1966).

El segundo grupo lo constituyen una serie de biomateriales relacionados con los tejidos conectivos blandos. Se les agrupa entre los materiales flexibles y no con los de tracción, ya que contienen un componente amorfo de alto módulo de Young, es decir, relativamente inextensible. Entre los más estudiados se encuentran la mesoglea, tejido conectivo de la pared corporal de la actinia *Metridium*, la piel de pájaros y mamíferos, y las paredes del cuello uterino y de las arterias.

El último grupo se halla en la frontera entre materiales flexibles y rígidos. Son materiales que proporcionan sostén estructural, pero con mucha flexibilidad, como el cartílago.

16.5.3 Materiales rígidos

Los materiales rígidos tienen un comportamiento linealmente elástico, al menos cuando están sometidos a los esfuerzos habituales. Sus componentes básicos son esencialmente cerámicos: óxidos, carbonatos y fosfatos. Son materiales rígidos y fuertes, con módulos de Young y esfuerzos de rotura al menos un orden de magnitud superiores a los de los materiales viscoelásticos y, por tanto, adecuados como elementos de soporte y de defensa. No obstante,

por su composición amorfa son frágiles, es decir, fácilmente fracturables. Compensando esta deficiencia, algunos biomateriales rígidos son una mezcla de elementos elásticos duros y de sustancias viscoelásticas, es decir, de materiales compuestos. Entre los biomateriales que clasificamos entre los rígidos compuestos se encuentran la cutícula de los artrópodos, los huesos de los vertebrados, la queratina, que forma parte del pelo de los mamíferos, el cuerno y los cascos de ungulados, las escamas de reptil, la gorgonina de los corales y el xilema de las plantas leñosas.

Otros biomateriales rígidos se denominan pétreos y constan casi exclusivamente de minerales, con una proporción no superior al 5 % en peso de materia orgánica. En esta categoría se incluyen, por ejemplo, las conchas de los moluscos, las espículas de algunas esponjas, las cáscaras de huevo y los dientes de muchos animales.

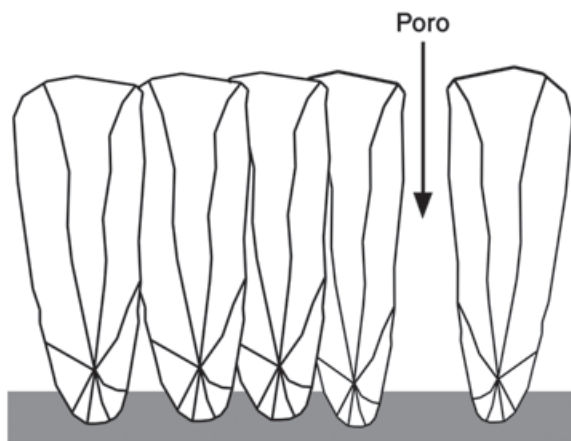


Fig. 16.19. Sección muy ampliada de la cáscara de huevo de un ave. Está formada básicamente por calcita formando púas en empalizada con abundantes poros destinados al intercambio de gases con el exterior. Es un típico biomaterial compuesto.

16.6 Ejercicios propuestos

Ejercicio 16.1 Se realiza una prueba con un cabello humano y éste se rompe cuando la masa que se cuelga de él alcanza 80 g. En esta situación el cabello se había deformado un 40 %. Suponiendo que el cabello se comporta como un material linealmente elástico y que su esfuerzo de rotura es $\sigma_{rot} = 20 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2}$, calcular: a) su módulo de Young E y b) su radio.

Sol.: a) $E = 50 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2}$ b) $r = 3,5 \times 10^{-2} \text{ mm}$

Ejercicio 16.2 Calcular la disminución relativa de volumen del agua del mar en una fosa profunda a 10.000 m por debajo de la superficie. Puede tomarse el valor del coeficiente de compresibilidad del agua de la tabla 16.3.

Sol.: 0,045 %

Ejercicio 16.3 Una varilla de aluminio de 1 m de longitud y 1 cm² de sección se sujeta por sus extremos mediante una estructura de hormigón. Calcular a) la fuerza de tracción que se produce sobre la varilla cuando su temperatura disminuye de 30 °C a 0 °C y b) la temperatura a la que se rompe la varilla. Suponer que la temperatura del soporte de hormigón no cambia en estos procesos. Los datos del aluminio pueden tomarse de las tablas 16.1 y 16.3.

Indicación: cuando la temperatura de la varilla disminuye, ésta tiende a contraerse, por lo que el soporte de hormigón ha de ejercer una fuerza que produzca una deformación igual y de sentido contrario.

Sol.: a) $F = 5,04 \times 10^3 \text{ N}$ b) $T = -90 \text{ °C}$

Ejercicio 16.4 a) Calcular la altura máxima teórica de un árbol cuyo tronco tiene un radio de 20 cm para que no se fracture por pandeo. Puede despreciarse el peso del ramaje. Tómese la densidad de la madera igual a $\rho = 950 \text{ kg/m}^3$.

b) Calcular la altura máxima del mismo árbol si ha de soportar el peso de 5.500 kg de nieve sobre sus ramas. Para simplificar, puede suponerse que el efecto de la nieve es equivalente a un incremento de la densidad del tronco, de modo que la masa total del tronco es igual a la masa de madera más la masa de nieve.

Sol.: a) $h = 43 \text{ m}$ b) $h = 34 \text{ m}$

Ejercicio 16.5 Calcular el incremento relativo de densidad de un hueso cilíndrico al ser sometido a un esfuerzo de compresión de $100 \times 10^6 \text{ N}$. Tómese el módulo de Young del hueso $E = 9 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ y su coeficiente de Poisson $\nu = 0,25$.

Sol.: $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 0,56 \%$

Ejercicio 16.6 Un saltamontes, cuya masa es 1,0 g, salta disparando bruscamente la energía elástica que almacena deformando un 20 % sus tendones o apodema. Éstos están constituidos por resilina, una proteína viscoelástica cuyo módulo de Young es $E = 2 \times 10^6 \text{ N m}^{-2}$. En cada una de sus dos patas

saltadoras, el apodema, que suponemos cilíndrico, tiene una longitud de 0,50 cm y un radio de 1,5 mm. Calcular a) la energía elástica E que almacena en cada salto y b) la velocidad inicial de salto.

Sol.: a) $E_{el} = 3,0 \text{ mJ}$ b) $v = 2,5 \text{ m/s}$

Ejercicio 16.7 *De un hilo de acero de 1 m de longitud y 1 mm de radio, sujeto por su extremo superior a un soporte, cuelga una masa de 1 kg. Se ejerce sobre el extremo inferior una fuerza adicional de 1.250 N. Calcular a) la amplitud A y b) la frecuencia cíclica y de las oscilaciones cuando se deja de ejercer dicha fuerza.*

Sol.: a) $A = 2 \text{ mm}$ b) $\nu = 126 \text{ Hz}$

16.7 Referencias

- Aguilar Gutiérrez, Miguel. *Biomecánica: la Física y la Biología*. CSIC, 2000
- Alexander, R.M. *Locomotion of Animals*. Blackie, 1982
- Callister, W.D. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté, 2000
- McMahon, T.A. y Bonner, J. T. *Tamaño y vida*. Labor, 1986
- Randall, D., Burggreen, W. y French, K. *Fisiología animal*. McGraw-Hill, 1998
- Renous, S. *Locomotion*. Dunod, 1994
- Timoshenko, S.P. *Resistencia de materiales*. Thomson, 2002
- Wainwright, S.A., Biggs, W.D.; Currey, J.D. y Gosline, J.M. *Diseño mecánico en organismos*. Blume, 1980

Apéndice A.

Lista de tablas

- Tabla 8.1 Unidades de presión: factores de conversión más usuales
- Tabla 8.2 Conductividad térmica de algunos materiales
- Tabla 9.1 Calores molares de gases y sólidos
- Tabla 9.2 Entalpía estándar de combustión a 25 °C
- Tabla 11.1 Temperaturas de fusión y de vaporización a presión atmosférica y calores latentes de fusión y vaporización de algunas sustancias
- Tabla 11.2 Valores de equilibrio líquido-vapor del agua
- Tabla 11.3 Magnitudes críticas de algunas sustancias
- Tabla 11.4 Puntos triples de algunas sustancias
- Tabla 11.5 Pérdida de agua en la carrera (l/h)
- Tabla 12.1 Alturas y concentraciones de oxígeno en la atmósfera respecto de la concentración a 0 m
- Tabla 12.2 Coeficiente de difusión de algunas sustancias a presión atmosférica y 293 K
- Tabla 13.1 Densidad de algunas sustancias a 0 °C
- Tabla 14.1 Coeficiente de viscosidad η de algunas sustancias
- Tabla 14.2 Velocidad de la sangre en los vasos
- Tabla 15.1 Tensión superficial de algunos líquidos en contacto con el aire
- Tabla 15.2 Ángulo de contacto a temperatura ambiente
- Tabla 15.3 Constantes ebulloscópicas y crioscópicas
- Tabla 15.4 Constantes de Henry de gases en agua
- Tabla 16.1 Módulo de Young E y esfuerzo de rotura de algunos materiales
- Tabla 16.2 Coeficiente de Poisson de algunos materiales
- Tabla 16.3 Compresibilidad de algunos materiales
- Tabla 16.4 Coeficiente α de dilatación térmica lineal de algunas sustancias a temperatura ambiente
- Tabla 16.5 Coeficiente β de dilatación térmica volumétrica de algunas sustancias
- Tabla 16.6 Propiedades extensibles de algunos biomateriales

Glosario

- Abductina, 432
- Abeja, 94
- Absorbancia de la piel humana, 43
- Actinia, 433
- Adiabático, 69
- ADP, 119
- Adsorción, 351
- Aedes communis*, 11
- Aeremia, 26
- Agua, 150
 - Consumo de, 92
 - Curva de congelación del, 146
 - Curva de fusión del, 146, 151
 - Curva de vaporización del, 146, 150
 - Diagrama de fases del, 144
 - Ebullición del, 155, 160
 - Evaporación del, 155, 160
 - Presión de vapor del, 153
 - Punto triple del, 158
- Agua del mar, Densidad del, 259
- Aire
 - Composición del, 26
 - Variación de presión con la altura, 189
- Ala, Formas de, 327
- Albatros, 328
- Alimento
 - Cocción de, 162
 - Entalpía de, 76
- Alometría del vuelo, 328
- Altura, Efectos fisiológicos de la, 192
- Alveolo pulmonar, 355
- Amorfo, sólido, 391

- Amphiuma*, 355
- Ángulo de contacto, 358
- Animal, Pérdida de agua de, 170
- Apodema, 431
- Aranea diadematus*, 429
- Ardilla, 96
 - voladora, 325
- Arquímedes, Principio de, 254
- Arrastre, Coeficiente de, 321
- Arrhenius, Ecuación de, 210
 - Svante, 210
- Arteria, 293
 - aorta, 299
 - Elasticidad de la, 309
- Arterioesclerosis, 293, 315
- Asfixia al nacer, 357
- Astronauta, Circulación sanguínea de, 312
- Ataque, Ángulo de, 323
- Atún, 95
- Atmósfera
 - Composición de la, 26
 - Presiones y temperaturas de la, 192
 - Unidad, 14
- ATP, 119
- Autodifusión, 225
- Avestruz, 330
- Avión, Fuerza ascensional de, 323
- Avogadro
 - Determinación experimental del número de, 204
 - Número de, 1, 20

- Baño maría, 166
- Bacteria, Movimiento de, 319
- Balance energético de los seres vivos, 77
- Balanza de torsión, 420
- Ballena azul, 340
- Bar (Unidad), 14
- Barómetro, 252
 - Invencción del, 248

Barométrica, Fórmula, 189
Bernouilli, Ecuación de, 267, 324
Biomasa, Entalpía de la, 74
Biomaterial, 428
Boltzmann, Constante de, 19
 Factor de, 199
 Ludwig, 194
Bomba de calor, 128
Bombyx mori, 429
Bonito listado, 211
Boyle Mariotte, Ley de, 23
Brown, Robert, 206
Buceo, 26
Burbuja, 351

Calor, 33
 Conducción del, 34
 Convección de, 37
 específico, 62
 Intercambios de, 34
 latente, 149
 molar, 62
 Radiación de, 40

Caloría, 82
 (Unidad), 56

Cambio espontáneo, 101
 en sistemas aislados, 113
 en sistemas no aislados, 114

Camello, 95. 173

Canulación, 306

Cáñamo, 431

Capacidad calorífica, 62
 de un sólido, 67
 del gas ideal monoatómico, 65

Capilar sanguíneo, 301

Capilaridad, 360

Carga sobre la envergadura, 329

Carnot, Ciclo de, 123

Carrera, Pérdida de agua en la, 169

Cartílago, 433

Cáscara de huevo, 434
Caudal
 Definición de, 265
 en flujo viscoso, 291
Cavendish, 420
Cefalópodo, Sistema circulatorio de, 298
Célula, Ósmosis en la, 378
Celulosa, 431
Central térmica, 126
Ciliada, Propulsión, 320
Cinética física, 215
Circulación del agua en las plantas, 379
Cizalla, 417
Clapeyron, Ecuación de, 147
Clarkia pulchella, 206
Clausius
 Desigualdad de, 113
 Teorema de, 107
Clausius-Clapeyron, Ecuación de, 152
Coeficiente adiabático, 66
Colágeno, 431
Compresión, 393
Compuesto, Material, 434
Concha, 434
Conducción, 85
Conductividad térmica, 35
Constante de los gases, 19
Continuidad, Ecuación de, 264, 290
Contracorriente, 171
Convección, Pérdidas por, 85
Corazón, 299
 Potencia del, 305
Cortisol, 357
Coulomb, 420
Crítico, Valor, 157
Cristal, 391
Cristalografía, 391
Cuarzo, 177
Cuerno, 434
Cuerpo negro, 42

Cutícula, 434

Dalton, Ley de, 25

Unidad, 371

Darwin, Charles, 133

Deformación

cortante, 418

definición de, 393

plástica, 422

viscosa, 427

Delfín, 340

Densidad, Medida de la, 258

Depresión del punto de fusión, 384

Desalinización del agua del mar, 376

Descompresión en el buceo, 26

Desierto, Vida en el, 173

Desinfectante, Tensión superficial de, 350

Detergente, Propiedades tensioactivas, 351

Diástole, 299, 309

Diagrama de fases, 144

Diente, 434

Difusión

con arrastre, 229

de gases, 221

de oxígeno en sangre, 228

de proteínas en la célula, 228

Ecuación de la, 223

Unidad, 224

Dilatación térmica, 412

de los océanos, 415

Dipalmitato de lecitina, 355

Dipodomys merriami, 173

Disipativa, Estructura, 133

Dislocación en un cristal, 424

Disolución ideal, 363, 366

Disolvente, 363

Distancia de colisión, 217

Distancia de frenado, 317

Dulong y Petit, Ley de, 67

- Ectotermo, 10
- Ecuación calórica, 65
- Ecuación de continuidad, 265
 - en fluidos viscosos, 290
- Ecuación de estado, 52
- Efecto invernadero, 44
- Einstein,
 - Ecuación de la difusión de, 231
 - Movimiento browniano, 204
- Eje neutro, 406
- Elástico,
 - Comportamiento, 395
 - Límite, 395
- Elaphis*, 334
- Elasticidad diferida, 427
- Elastina, 432
- Elevación del punto de ebullición, 384
- Emisividad, 42
- Empuje, 254
- Endergónica, Reacción, 116
- Endotermo, 10
- Endurecimiento, 422
- Energía
 - cinética media, 7
 - Conservación de la, 54
 - Consumo por persona de, 81
 - de activación, 210
 - potencial elástica, 402
- Energía interna, 51
 - de los gases ideales, 57
 - de un ser vivo, 52
- Entalpía, 73
 - de cambio de fase, 149
 - de la biomasa, 76
 - de los alimentos, 76
- Entropía, 101, 105
 - de cambio de fase, 148
 - de un gas ideal, 106
 - del ser vivo, 132
 - en función de la capacidad calorífica, 109

- Principio del crecimiento de, 113
- Salto de, 140, 148
- Significado microscópico de la, 212
- Unidad de, 108
- Equilibrio de fases, 143
- Equilibrio térmico, 7
- Equipartición de la energía, 65
- Eritrocito, 374
- Escala Celsius o centígrada, 8
 - Kelvin, 8
- Escalofrío, 91
- Escarcha, 165
- Escherichia coli*, Movimiento de, 320
- Esfigmomanómetro, 309
- Esfuerzo
 - cortante, 394, 417
 - de rotura, 395
 - de torsión, 419
 - definición de, 393
- Esfuerzo-deformación, curva de, 395
- Espacio muerto, 170
- Esponja, 363
- Estado
 - de equilibrio, 2
 - fuera del equilibrio, 2
 - metaestable, 175
- Evolución, 133
- Exergónica, Reacción, 116
- Exotérmica, Reacción, 74
- Expansión adiabática, 71
- Explosión, 210

- Fåhræus-Lindquist, Efecto, 312
- Fase, 137
 - Coexistencia de, 141, 156
 - Equilibrio de, 144
 - Transiciones de, 137
- Fick, Ley de, 221
 - Adolf, 226
- Fiebre, 91

Flagelar, Propulsión, 320

Flexión,

de árboles, 407

fórmula de la, 406

pura, 404

Flexibilidad torsional, 420

Flexible, Material, 432

Floema, 379

Flotabilidad neutra, 262

Flotación, 254

de los peces, 260

Fluencia, 424

Fluido,

en reposo, 238

viscoso, 283

Fluidos ideales, Flujo de, 264

Flujo

Definición de, 223

estacionario, 289

laminar, 286

turbulento, 286

Flujo viscoso, 281

Consumo de energía en, 295

por un tubo, 288

Foco térmico, 32, 57

Fotosíntesis, 379

Fourier, Ley de, 35

Fracción molar, 26, 364

Fragilidad, 425

Frecuencia

de aleteo, 335

media de colisión, 217

Frigorífico, Rendimiento termodinámico de, 128

Fuerza

ascensional, 323

de arrastre, 314, 321

Función de estado, 52

Fusión, 144

Garcinia Morella, 204

- Gas ideal, 18, 184
 - Compresión isoterma de, 57
 - diatómico, 66
 - Ecuación de estado del, 19, 184
 - Velocidad cuadrática media en, 197
 - Velocidad más probable en, 197
 - Velocidad media de las moléculas en, 197
- Gas ultraenrarecido, 181
- Gay-Lussac, Ley de, 23
- Gibbs, Energía libre de, 141, 364
- Glándula sudorípara, 168
- Glóbulo rojo, 374
- Glaucomys sabrinus*, 325
- Glicólisis, 120
- Glicocola, 431
- Glucosa, Metabolismo de la, 118
- Goma guta, 204
- Gorgonina, 434
- Gota, 351
- Gradiente de temperatura, 35
- Gutagamba, 204

- Halcón peregrino, 328
- Hámster, 96
- Hay, Método de diagnóstico, 351
- Hematocrito, 312
- Hemocele, 297
- Hemoglobina, 26
 - Tamaño de, 231
 - Transporte de oxígeno por, 387
- Hemolinfa, 297
- Hemólisis, 378
- Henry, Constante de, 385
- Hess, Ley de, 75
- Heterotermo, 10
- Hibernación, 12, 96
- Hipertónico, 378
- Hipotálamo, 87
- Hipotónico, 378

- Homeotermo, 10
 - Transpiración de, 170
- Hooke
 - ley de, 395
 - ley de, en esfuerzo cortante, 418
- Hueso, 434
 - rotura, 401
- Humedad relativa, 163

- Ictericia, 351
- Ingravidez, Efecto sobre la circulación sanguínea de, 313
- Insecto
 - Sistema respiratorio de, 298
 - Vuelo de, 334
- Irreversibilidad, Significado microscópico de la, 215
- Isotónico, 378

- Jabón, Propiedades tensioactivas, 351
- Jadeo, 170
- Jirafa, Presión sanguínea de, 309

- Krebs, Ciclo de, 119

- Lagartija, 11
- Lagarto, 94
- Lamprea, 94
- Laplace, Ley de, 354
- Lilienthal, Otto, 322
- Líquido, 137
 - sobrecalentado, 176
 - subenfriado, 176

- Macroestado, 212
- Magnitud
 - extensiva, 4
 - intensiva, 4
 - macroscópica, 2
 - microscópica, 2
- Mamífero, Sistema circulatorio de, 298
- Manómetro de Torricelli, 248

Máquina

- de vapor, 121

- térmica, 121

María, la Judía, 166

Maxwell-Boltzmann, Ley de velocidades de, 194

Mayer, Ley de, 63

Membrana,

- celular, 374

- Segundo principio de la Termodinámica en, 132

Menisco, 360

Mesocricetus, 97

Mesoglea, 433

Metabolismo

- a alturas elevadas, 193

- aerobio, 120

- anaerobio, 120

Metaestable, 175

Microestado, 212

mmHg (Unidad), 14, 251

Mol (Unidad), 1

Moléculas,

- Distribución de velocidades de las, 194

- Velocidad de las, 187

Momento flector, 404

Monocristal, 391

Movilidad, 231

Movimiento

- browniano, 204

- térmico, 7

Murciélago, 96

Músculo de peces, 338

Narcosis, 26

Natación,

- anguiliforme, 337

- carangiforme, 337

- Velocidad activa en la, 338

- Velocidad de arranque en la, 338

Nubes, Formación de, 165

Número medio de colisiones, 219

- Oncopeltus*, 94
- Osmoconformista, 378
- Osmolalidad, 374
- Osmolaridad, 372
- Osmometría, 369, 371
- Osmorregulación, 378
- Ósmosis, 366, 379
 - en Biología, 377
 - inversa, 376
- Oxígeno
 - Concentraciones en la atmósfera, 203
 - Recorrido libre medio, 221
 - Transporte en la sangre de, 387
 - Velocidad de las moléculas de, 188
- Pandeo,
 - de árboles, 409
 - de huesos, 410
- Panespermia, 210
- Parénquima, 379
- Paradoja hidrostática, 247
- Paramecium*, 334
- Pascal
 - Barril de, 244
 - Prensa de, 239
 - Principio de, 238
 - Unidad, 13
- Peces, Flotación de los, 260
- Periférico, Sistema circulatorio, 298
- Perrin, Jean Baptiste, 204
- Peso
 - estadístico, 214
 - molecular, 21
- Petromyzon marinus*, 94
- Planeo, 326
- Planta
 - Circulación de agua en, 379
 - Transpiración de, 174
- Plasticidad, 395, 422

- Poiquilotermino, 10
 - Transpiración de, 170
- Poise (Unidad), 283
- Poiseuille (Unidad), 283
 - Fórmula de, 288
- Poisson, coeficiente de, 400
- Polímero cristalino, 428
- Policitemia, 312
- Policristal, 392
- Pompa, 351
- Potabilización del agua del mar, 376
- Potencia
 - inducida, 331
 - mínima, Velocidad de, 333
 - parásita, 331
- Potencial hídrico, 381
- Potencial químico, 141
 - de una disolución, 364
- Presión, 12
 - atmosférica, 17
 - atmosférica, Variación con la altura de, 189, 243
 - Caída de, 291
 - Celda de, 367
 - de mezcla de gases, 25
 - de turgencia, 379
 - de vapor, 152
 - Efecto de la gravedad, 241
 - Efecto de la gravedad sobre la presión sanguínea, 307
 - manométrica, 252
 - máxima, 309
 - Medida de la, 17
 - mínima, 309
 - negativa, 380
 - osmótica, 367
 - parcial, 26
 - pulsátil, 312
 - sanguínea, 306
 - Unidades de, 13
 - Variación con la altura, 189, 243
- Primer principio de la Termodinámica, 54

Proceso, 4

- a presión constante, 23
- a volumen constante, 23
- adiabático, 69
- cíclico, 59
- cíclico en un ser vivo, 61
- cuasiestático, 4
- espontáneo, 101
- irreversible, 104
- isotermo, 23
- reversible, 4, 103
- termodinámico, 21

Procesos de transporte, 215

Pulmón

- Evaporación de agua en, 86, 167, 170
- Fuerza del, 246

Pulmonar, Sistema circulatorio, 298

Pulverizador, 277

Punto

- crítico, 155
- de congelación, Depresión del, 384
- de ebullición, Elevación del, 384
- de rocío, 164
- triple, 145

Queratina, 434

Quitina, 431

Radiación, 85

- electromagnética, 40
- infrarroja, 40
- Pérdidas por, 43

Raoult, François Marie, 365

Rapaz, 328

Rata canguro, 173

Raya, 336

Reacción química, Velocidad de, 208

Recorrido libre medio, 216

Red cristalina, 391

Relajación, tiempo de, 426

Remonte, Vuelo de, 258

Rendimiento

mecánico, 123

termodinámico, 123

Resilina, 432

Resistencia al flujo

Definición de, 294

Unidad de, 295

Respiración

en alta montaña, 27

subacuática, 26

Rete mirabile, 262

Revoloteo, 327

Reynolds, Número de, 286, 315

de animales nadadores, 337

de los insectos, 316, 334

en las aves, 328

La vida con pequeño, 316

Valor crítico de, 286

Rigidez, Módulo de, 418

Rígido, material, 433

Riva-Rocci, Scipione, 309

Rocío, 165

Rotura, resistencia a la, 396

Sacarosa, 371

Salmo gairdneri, 339

Sangre, 266, 296

Contracorriente térmica en, 172

Presión absoluta de la, 306

Presión manométrica de la, 306

Transporte de oxígeno en, 387

Savia, 363, 371

Sección eficaz de colisión, 219

Seda, 429

Segundo principio de la Termodinámica, 104

en procesos irreversibles, 111

Formulación de Clausius del, 105

Formulación de Kelvin-Planck del, 105

Formulación mediante la entropía del, 105

- y la vida, 132
 - y los seres vivos, 127
- Sensación térmica, 85
- Sifón, 272
- Sílice vítrea, 177
- Síndrome de sufrimiento respiratorio, 357
- Sistema abierto, 141
 - cerrado, 141
- Sistema circulatorio
 - abierto, 297
 - cerrado, 298
 - de los animales, 296
 - de los insectos, 298
 - Sistema circulatorio humano, 298
 - Caídas de presión en, 305
 - Caudal del, 300
 - Efecto de la aceleración sobre, 312
 - Oscilaciones de presión en, 309
 - Presiones en el, 302
 - Resistencia al flujo en, 305
 - Velocidad de la sangre en, 300
 - Volumen de sangre en, 300
- Sistema linfático, 298
- Sístole, 299, 309
- Sólido, 391
 - Movimiento en un fluido de, 314
- Solubilidad de los gases, 385
- Soluto, 363
- Spermophilus*, 12, 96
- Stefan, Constante de, 42
- Stefan-Boltzmann, Ley de, 42
- Stokes, Fórmula de, 315
- Sublimación, 144, 152
- Sucrosa, 120
- Sudor, 167
- Superficie neutra, 406
- Sustancia tensioactiva, 351
- Sustentación, 322
 - Coeficiente de, 324
 - Fuerza de, 322

Tasa metabólica

- basal (TMB), 79
- de campo (TMC), 79
- en reposo (TMR), 79
- estándar (TME), 79
- Medida de, 81

Temblor, 91

Témpano de hielo, 259

Temperatura, 5, 9

- absoluta, 7, 9
- Celsius o centígrada, 8
- corporal, Regulación de, 83
- de la piel, 88
- efectiva, 39
- efectiva con viento, 85
- en los seres vivos, 9
- Escala ITS-90 de, 9
- y energía cinética de las moléculas, 187

Tendón, 431

Tensión elástica, 392

- Coeficiente de, 348
- parietal, 357
- superficial, 358
- Unidades del coeficiente de, 348

Tensioactivo, 351

Termómetro, 8

Termodinámica

- Primer principio de la, 54
- Segundo principio de la, 103

Termogénesis, 80

Termografía, 44

Termométrica, Propiedad, 7

Termorreceptor, 5, 87

Termorregulación en los animales, 92

Tiempo de igualación, 226

Tiempo libre medio, 217

TMB, TMC, TME, TMR, 79

Torr (Unidad), 14, 251

Torricelli

- Barómetro de, 17, 252

- Fórmula de, 270
- manómetro de, 17, 248
- vacío de, 249
- Torsión, 419
- Trabajo
 - a presión constante, 30
 - a volumen constante, 30
 - adiabático, 72
 - en los gases, 28
 - isotermo, 32
- Tracción, 393
 - material de, 428
- Transición de fase, 137
- Transpiración, 86, 88, 167
- Triple, Punto, 158
- Trucha, 339
- Turgencia, 174

- u.m.a., 1

- Válvula en las venas, 304
- van der Waals, Ecuación de, 138
- van't Hoof, Ecuación de, 368
- Vapor
 - saturado, 152
 - sobresaturado, 176
- Vaporización, 144, 152
- Variz, 305
- Vasodilatación, 91, 305
- Vasos comunicantes, 246
- Vejiga natatoria, 260
- Velero, 325
- Velocidad
 - de arrastre en la difusión, 231
 - de las moléculas, 197
 - de reacción, 208
 - de vuelo, 328
- Vena, 299
 - cava, 303
 - Válvulas de la, 304

Vencejo, 327, 330
Venturímetro, 276
Venturi, Efecto, 274, 322, 324
Vidrio, 177, 391
Viscoelástico, 425
Viscosidad
 coeficiente de, 282
 coeficiente en los gases, 232
 Unidades de, 283
Volumen
 específico, 4
 molar, 4
Vórtices, 327
Vuelo,
 Alometría del, 328
 batido, 325
 en paracaídas, 325

Wien, Ley del desplazamiento de, 43

Xilema, 175, 363, 371, 379, 434

Young, Módulo de, 396

Zapatero Rhagovelia, 350

booksmedicos.org

Fundamentos físicos de los procesos biológicos es, como su nombre indica, un texto que desarrolla la fundamentación física de los procesos que se desarrollan en el seno de los organismos vivos y en los intercambios de éstos con su entorno. Está concebido para servir como libro de texto para estudiantes de primeros cursos de las licenciaturas de ciencias de la vida y de la salud. El nivel de la exposición está graduado para que ésta pueda ser entendida aún cuando se carezca de cualquier conocimiento previo de Física, por lo que todas las nociones que es preciso manejar son definidas y analizadas progresivamente en el libro. El texto reúne un conjunto de conocimientos que se encuentran muy dispersos en la literatura disponible, de forma que pueda adaptarse a la distinta duración de los cursos en que aparecen estos contenidos, así como a las peculiaridades propias de cada universidad y titulación. La extensión del libro permite que el profesor seleccione los temas que considere más aconsejables para su programa. Pretende también este texto seguir siendo útil como libro de consulta a lo largo de todo el periodo de formación universitaria para aclarar las bases físicas de gran parte de la actividad de los seres vivos. El contenido está organizado en 23 capítulos, distribuidos en tres volúmenes, que incluyen numerosos ejemplos junto con unos 250 ejercicios propuestos, orientados a facilitar el trabajo personal del estudiante. Está acompañado de más de 500 ilustraciones y 6 apéndices en los que se resumen las diversas fórmulas y técnicas matemáticas que se emplean en el texto.

El Volumen 2.- *Calor y dinámica de fluidos en los seres vivos*, reúne los capítulos relacionados con la termodinámica y física de fluidos, incluyendo, entre otros, conceptos tales como temperatura y los mecanismos de regulación, el balance energético en los seres vivos o las propiedades de los fluidos ideales y viscosos, disoluciones, fenómenos de transporte y presión osmótica y las propiedades de los biomateriales.

Por lo que se refiere a los autores, estos acreditan una larga experiencia como profesores de la disciplina en la Universidad Autónoma de Madrid, enriquecida con la generosa colaboración y las sugerencias de los profesores de Biología y Medicina de su universidad.

Raúl Villar (Madrid, 1948) es catedrático de Física de la Materia Condensada en la Universidad Autónoma de Madrid, de la que ha sido rector de 1994 a 2002. Ha enseñado Física en primer curso de Biología durante los últimos quince años, y Física para Humanistas durante seis años. También ha impartido durante varios años Termodinámica y Física Estadística. Como investigador, es especialista en las propiedades de sólidos a muy bajas temperaturas.

Cayetano López (Madrid, 1946) es catedrático de Física Teórica de la Universidad Autónoma de Madrid, de la que ha sido rector. Ha enseñado Física de los Procesos Biológicos en primer curso de la licenciatura de Ciencias Biológicas desde hace más de quince años. También ha enseñado Física Cuántica, Teoría Cuántica de Campos y Física de Partículas Elementales. Además de sus trabajos científicos es autor de multitud de artículos sobre diversos temas científicos y autor de dos libros de divulgación: *El Ogro Rehabilitado*, (El País-Aguilar, 1995) y *Universo sin fin* (Taurus, 1999).

Fernando Cussó (Madrid, 1952) es catedrático de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid. Desde el año 1975 ha impartido docencia de Física en el primer curso de Biología, Química, Matemáticas y Física, siendo responsable de la adecuación de la enseñanza experimental en Física de los Procesos Biológicos. Ha impartido también las asignaturas de Electromagnetismo y Óptica. Su actividad investigadora se ha centrado en el campo de las propiedades ópticas de los materiales.